

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard LOBIER

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INSERTION DE L'HYDROGENE
DANS LES CARBURES, NITRURES ET SULFURES DES ELEMENTS DE TRANSITION

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. J. BENARD

Président

R. COLLONGUES

R. PASCARD

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard LOBIER

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INSERTION DE L'HYDROGENE
DANS LES CARBURES, NITRURES ET SULFURES DES ELEMENTS DE TRANSITION

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. J. BENARD

Président

R. COLLONGUES

R. PASCARD

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen
M. ZAMANSKY

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANIGEL	Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BARCHEWITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TEISSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Zoologie	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	PULLMANN	T Chimie quantique	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Physiol. nucléaire & radioactivité	ABELES	T Chimie CPEM
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Econométrie	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMAN	T Chimie minérale	BALKANSKI	T Physique M.P.C.
CRETIEN	T Chimie minérale	ROLLET	T Chimie SPCN	LE CORRE	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	Mlle JOSIEN	T Géométrie alg. & théo. des groupes	NATAF	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Mécan. théo. des fluides	ECHALIER	T Biologie animale CPEM
EPHRUSI	T Génétique	GERMAIN	T Géologie	BARRAUD	T Physique CPEM
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	LUCAS G.	T Chimie physique	DARS	Géo. structurale & appliquée
LUCAS R.	T Recherches physiques	ALLARD	T Chimie physique	CAMEFORT	Botanique (agrégation)
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	VICHNIEWSKY	T Mécan. industrielle
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Météorologie	SIGWALT	Chimie SPCN
SOLEILLET	T Physique CPEM	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	BLAQUIERE	Automatique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Etude des molécules nat. com.	BARUCH	Physique propédeutique
DRACH	T Biologie maritime	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ARNOUS	T Chimie théorique
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Chimie du métabolisme	SLONINSKI	Génétique
GALLIEN	T Embryologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	MALLIAVIN	T Math. propédeutique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
MM. THELLIER	T Physique du Globe	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BROUSSE	T Mécanique théorique
PONCIN	T Mécanique générale	Mme BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	ROSCH	T Astronomie
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	GUY	T Physique expérimentale
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	LAZARD	T Mathématiques MPC
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM.	MOREL P.	Physique MPC
CUVILLIER	T Micropaléontologie	SCHNELL	T Botanique tropicale	ARSAC	Programmation
TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	LEFEBVRE	T Chimie MPC
WIEHMANN	T Chimie organique & structurale	ACHER	T Physiologie biologique	BOK	Physique fondamentale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BAUDON	T Chimie animale CPEM	CHAPEVILLE	Biochimie
DESTOUCHES	T Théorie physique	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	BENOIT	Physique CPEM
AMIEL	T Chimie générale	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	CHIMIE CPEM	Chimie CPEM
MATHIEU J.P.	T Physique optique	BOUREAU	T Botanique	JAUSEIN	Géologie ENS
COUTEAUX	T Cytologie	CURIE D.	T Physique MGP	PREVOST G.	Biologie cellulaire
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	Mme CHARNAUX-COTTON	Evol. des êtres organisés
JOST	T Physiologie comparée	TORTRAT	T Calcul des probabilités	Mlle FICINI	Chimie CPEM
FORTET	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Géologie SPCN	MM. LEQUEUX	Astronomie
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électrique	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	HERVE	T Mathématiques
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	Mme CHOQUET	T Mécanique analytique et	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
BRELOT	T Analyse supérieure	BRUHAT	mécanique céleste	MM. TAVERNIER	Physique PC
EICHHORN	T Botanique	Mlle VEIL	T Physiologie générale	DURAND M.	Biologie animale SPCN
BENARD	T Chimie appliquée	MM. LWOFF	T Microbiologie	PASCAUD	Physiologie
DUGUE	T Statistique mathématique	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. expérimentale	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	CABANNES	T Mécanique théorique	MM. CAGNAC	Electricité
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	CAIRE	T Géo. phys. & géo. dynamique	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
KIRRMANN	T Théories chimiques	COMOLET	T Mécanique des fluides	KRASNER	T Mathématiques
Mlle CHADEFAUD	T Botanique	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	BENZECCI	T Statistiques
MM. LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	HOULLON	T Biologie animale	VINH MAU	Physique CPEM
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	OLIVIER	T Anthropologie	DUESSES	Physique M.G.P.
DEVILLERS	T Anatomie comparée	SAMUEL	T Math. (ENS jeunes filles)	SCHUTZENBERGER	T Programmation
EHRESMANN	T Topologie algébrique	DE POSSEL	T Analyse numérique	TREMILLON	Chimie MPC
FRANÇON	T Physique SPCN	CHARLOT	T Chimie analytique	FAYARD	Chimie MPC
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	CHATELET	T Chimie CPEM	BUVET	Chimie CPEM
GODEMENT	T Mathématiques MGP	MATTLER	T Physique SPCN	AUTHIER	Minér. et cristallographie
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	AUBOUIN	T Géologie	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROCH	T Géologie	Mme BENOIT-GEUTAL	T Physiol. nucléaire & radio-act.	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
SCHATZMANN	T Astrophysique	MM. BOUGIS	Bio. vég. marine Villefranche s/mer	M. BERGER	T Géométrie supérieure
TERMIER	T Géologie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	COLLONGUES	T Chimie appliquée	MM. DEDONDER	T Biologie cellulaire
LENNUIER	T Physique M.G.P.	DUBERT	T Biochimie	DUFOUR	Chimie CPEM
ROUTHIER	T Géologie appliquée	NOZIERES	T Physique fondamentale	SCHAAL	Chimie CPEM
Mme TONNELAT	T Physique théorique	CADIOU	T Chimie organique	BAUCHOT	Anatomie comparée
MM. DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	IVANOFF	T Océanographie physique	LANCE	AV CPEM
SOUCHAY	T Chimie générale	FRANÇOIS	T Zoologie	GIRAUD	Botanique E.N.S.
AIGRAIN	T Electrotechnique	TALBOT	Génie chimique	HULIN	Physique PC
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme NOUGAREDE	Botanique	VIGIER	Génétique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC	GUERN	Biologie végétale
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FOURNET	Electricité générale	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	DEHEUVELS	T Math. propédeutique	LACOMBE	Logique mathématique
MM. PANNETIER	T Chimie générale I	FURON	T Géologie SPCN	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
NORMANT	T Synthèse organique	Mme GANS	T Génétique	ARVIEU	Physique CPEM
YVON	T Théories physiques	MM. GENEVEES	T Biologie végétale CPEM	TAXI	B.A. CPEM
COTTE	T Physique électrique	HUPE	T Pétrographie	COLLENOT	Chimie propédeutique
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	HOLLANDE	T Biologie générale	BASSELLIER	Electronique I.U.T.
LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	LIONS	T Analyse numérique	BADOUAL	
		MAITTE	T Chimie organique		

Le Secrétaire Général
R. POULLAIN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Service du Plutonium (Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium). Je tiens à remercier Monsieur F. SEBILLEAU de m'avoir permis de l'accomplir et de m'avoir aidé par l'intérêt qu'il lui a toujours porté.

A Monsieur R. COLLONGUES, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, j'exprime ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu accepter de diriger cette thèse, et pour l'intérêt qu'il a constamment témoigné pour ce travail.

Que Monsieur le Professeur J. BENARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, qui a bien voulu accepter la présidence de ce jury, veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie vivement Monsieur R. PASCARD, Chef de la Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués, et pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Que Monsieur P. MERIEL du C.E.N-Saclay (Service de Physique des Solides et de Résonance Magnétique Nucléaire), auquel je dois la réalisation des spectres de diffraction des neutrons, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens également à remercier Monsieur J.P. MARCON pour son étroite collaboration, et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble. Je prie, de même, tout le personnel de la Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour son aide et l'agréable atmosphère de travail. Je dois enfin remercier la Direction du Centre d'Etudes de Bruyères le Châtel de m'avoir permis de consacrer une partie de mon activité à la rédaction de ce mémoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551515_0002

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- I - A - Généralités
- I - B - Analyses chimiques
- I - C - Dispositif d'hydrogénation
- I - D - Mesures

II GENERALITES DU PHENOMENE D'HYDROGENATION DES COMPOSES MX_{1-x}

- II - 1 - Monocarbures de Thorium
- II - 2 - Monocarbures de Plutonium
- II - 3 - Monosulfures de Thorium
- II - 4 - Monocarbures d'Yttrium
- II - 5 - Carbonitride d'Yttrium
- II - 6 - Monosulfures d'Yttrium
- II - 7 - Mononitrides de Titane
- II - 8 - Conclusion

III ETUDE DES PRESSIONS DE DISSOCIATION DES CARBOHYDRURES DE THORIUM

- III - 1 - Cas du système " $ThC_{0,65}$ " + H_2
- III - 2 - Cas du système $ThC_{0,8}$ + H_2

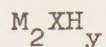
IV ETUDE PAR R.M.N. DE LA POSITION DES ATOMES D'HYDROGENE DANS LES COMPOSES $MX_{1-x}H_y$

- IV - 1 - Structure atomique et sites possibles
- IV - 2 - Effet de la température
- IV - 3 - Méthode expérimentale
- IV - 4 - Resultats expérimentaux

IV - 5 - Interprétation

IV - 6 - Conclusion

V ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES TERNAIRES HEXAGONAUX



V - 1 - Structure des carbohydrides d'Yttrium hexagonaux

V - 2 - Structure du sulfohydride d'Yttrium hexagonal

V - 3 - Structure du nitrohydride de Titane hexagonal

V - 4 - Conclusion

VI ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES CARBOHYDRURES DE THORIUM

VI - 1 - Etude cristallographique générale

VI - 2 - Etude cristallographique de $Th_3C_2H_y$

VI - 3 - Application à l'étude de $P_3C_2H_y$

VI - 4 - Conclusion

VII CONCLUSION GENERALE

- : - : - : - : -

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INSERTION DE L'HYDROGENE DANS LES CARBURES, NITRURES ET SULFURES DES ELEMENTS DE TRANSITION

INTRODUCTION

Deux constatations expérimentales distinctes sont à l'origine de l'étude des composés ternaires $M X_{1-x} H_y$ où M est un métal de transition, un lanthanide ou un actinide, et X un métalloïde, essentiellement le carbone ; la première, de PETERSON et WESTAKE [13] est l'accroissement de la solubilité du dihydruure de thorium dans le métal en présence de carbone ; la deuxième faite dans notre laboratoire, est la valeur anormalement élevée du paramètre réticulaire de certains carbures après action de l'hydrogène.

De ce fait, l'existence de composés ternaires $M C_{1-x} H_y$ a été mise en évidence ;

- Par PETERSON et REXER [14] [16] sur des systèmes M - C - H à faible teneur en carbone : le carbohydruure $ThC - 2 Th H_2$ monoclinique est obtenu par action à 850°C de l'hydrogène sur un mélange ThC - Th à 24 at % de carbone ; mais, surtout, pour des teneurs en carbone voisines de 50 at %, un composé ternaire de structure hexagonale et de composition $MC - MH_x$ est obtenu de façon systématique à partir des éléments Ti, Zr, Hf, Y, La, V et Th.

- Par PASCARD et al. [15] sur les monocarbures d'actinides (U, Pu, Th) et de terres rares (Y, Ho, Er) sous-stoechiométriques. Dans ce cas, les réactions à température moyenne (500°C) mettent en évidence le rôle des lacunes dans un processus d'hydrogénation réversible. Cette étude confirme l'existence des composés ternaires hexagonaux pour les lanthanides et signale pour les actinides la formation de carbohydruures de type $M (C_{1-x}, H_{2x})$ dont la structure C F C dérive de celle du monocarbure par simple expansion de la maille.

En cours d'étude, nous avons eu connaissance des publications du groupe GORETZKI, NOWOTNY et al. sur les systèmes Ti - C - H et Zr - C - H pour des carbures sous-stoéchiométriques et généralement de composition voisine de $\frac{C}{M} = 0,5$.

Ce travail confirme l'existence de carbohydrides de même structure C F C que le carbure de départ [17] [18] et des composés ternaires hexagonaux. La position des atomes d'hydrogène dans la structure y est discutée. Des résultats de R. M. N. sur des carbohydrides de Titane [19] n'apportent pas de conclusion définitive et l'étude cristallographique des deutérures de Zirconium [3] [4] par diffraction des neutrons situe les atomes de deutérium soit dans les positions octaédriques lacunaires en carbone pour la phase C F C, soit sur les sites tétraédriques pour la phase hexagonale ; cette différence de comportement n'est pas expliquée.

Enfin un rapport récent de W. L. KORST [22] signale l'existence systématique d'une phase hydrurée hexagonale de type M - C - H ou M est un métal de transition, cette structure pouvant être généralisée aux systèmes Zr - X - M où X représente B, N ou O. Les positions des atomes ne sont pas précisées.

Dans le prolongement du travail de PASCARD et al., il nous a paru intéressant d'étudier le phénomène d'hydrogénation lui-même, de façon à préciser le rôle des lacunes dans le processus et, éventuellement, à partir de relations simples entre la quantité d'hydrogène fixée et le degré d'hypostoéchiométrie, pouvoir directement évaluer le taux de lacunes du composé.

L'étude cristallographique des positions des atomes d'hydrogène apparaît alors, de façon évidente, comme un corrolaire de l'étude précédente.

Nous avons donc fait appel aux trois types d'investigations suivants :

- Etudes de pressions d'équilibre sur des carbohydrides dont la structure demeure C F C au cours de l'hydrogénation.

- Caractérisation des phases hydrurées par les méthodes classiques des rayons X.
- Etudes cristallographiques sur des composés convenablement choisis, de manière à préciser la position des atomes dans la structure. Outre la technique des rayons X, nous avons utilisé la Résonance Magnétique Nucléaire et la Diffraction des neutrons.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - A - GENERALITES

Tous les composés hydrurés ont été obtenus par action directe de l'hydrogène gazeux sur les échantillons de carbure, sulfure ou nitrure élaborés dans une première étape de fabrication. Cette méthode est foncièrement différente de celle de YVON, NOWOTNY et al. [3] [4] qui obtiennent la plupart de leurs carbohydrures par frittage à 1000°C sous pression d'hydrogène, de mélanges d'hydruure et de graphite.

Nous avons soumis à l'hydrogénation les composés sous-stoéchiométriques suivants ; Monocarbures et Monosulfures de thorium et d'Yttrium, Monocarbures de Plutonium, Mononitrures de Titane et un composé mixte, carbonitrure d'Yttrium.

Les carbures sont préparés par frittage direct sous vide, à des températures de l'ordre de 1400°C, des poudres d'hydrures et de graphite mélangées et compactées à froid. Les monosulfures sont obtenus selon le processus de réduction par du métal libre des sulfures supérieurs initialement préparés par sulfuration directe du métal pur. Enfin, les mononitrures sous-stoéchiométriques proviennent de la réaction en phase solide du métal sur le mononitrure stoéchiométrique obtenu par action de l'azote sur le métal finement divisé. Une description plus détaillée des préparations sera donnée si nécessaire dans chaque cas particulier.

Cependant, de façon générale, pour minimiser les contaminations en azote et oxygène, nous avons procédé à des traitements thermiques courts mais compatibles avec une homogénéité satisfaisante

des composés et évité tout rebroyage intermédiaire et cycle thermique de densification. En effet, aux températures de frittage, ces impuretés entrent en solution et se placent en substitution sur les positions octaédriques du réseau, modifiant la sous-stoéchiométrie du produit élaboré.

I - B - ANALYSES CHIMIQUES

Ces contaminations, ainsi que les déviations possibles à la composition visée, rendent indispensables les analyses chimiques des constituants principaux (C, S, N) et des impuretés métalloïdiques (O, N) pour connaître le taux réel de lacunes, qui est une des caractéristiques essentielles du produit de départ.

a) carbone

Sa teneur est déterminée par la méthode classique de combustion sous courant d'oxygène et dosage volumétrique du CO_2 formé. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0,5 \%$. Les résultats obtenus sur les carbures de thorium sont reproductibles et voisins des teneurs ajustées à la fabrication. Mais pour les carbures et carbonitrures d'Yttrium, la combustion, très vive à 900°C , crée une couche d'oxyde protectrice et la réaction d'oxydation n'est pas totale. Nous avons alors tenu compte des valeurs ajustées à la fabrication et du dosage du métal par grillage à 1100°C sous air et pesée de l'oxyde formé.

b) azote

La méthode de KJELDALL donne de bons résultats pour le dosage de l'azote dans les carbonitrures d'Yttrium (précision 1%). Par contre, pour les nitrures de titane, nous avons dû avoir recours à la méthode de DUMAS 1). Néanmoins, et malgré l'addition d'oxydants, W_2O_3 , le temps d'oxydation est d'autant plus long et le résultat du dosage d'autant moins précis que la teneur en azote augmente. Selon la stoéchiométrie, la précision de la mesure peut évoluer de 3 à 5 %.

1) dosages effectués au Laboratoire du C.N.R.S. - VITRY S/SEINE -

c) soufre

Les impuretés oxygène et azote étant dosées séparément, le soufre est dosé par différence après grillage à l'air du sulfure et pesée de l'oxyde formé, $Y_2 O_3$ ou $Th O_2$.

d) dosage des traces

L'oxygène et l'azote dissous sont dosés par fusion réductrice en présence de carbone sous courant d'hélium et mesure de l'azote et de l'oxyde de carbone formé par chromatographie en phase gazeuse (Appareil LECO Nitrox 6). Cette méthode donne de bons résultats (précision 10%) pour les carbures [10] et peut être appliquée aux monosulfures [7]. Le dosage de l'oxygène dans le nitrure de titane ne donne que des résultats approximatifs (point de fusion trop élevé, interférence du pic de l'azote).

I - C - DISPOSITIF D'HYDROGENATION

a) description de l'appareil

L'appareil d'hydrogénation permet d'introduire des volumes connus d'hydrogène dans une enceinte close reliée à un dispositif manométrique et placée dans la zone à faible gradient d'un four régulé ($\pm 3^\circ C$).

Conformément aux résultats de PASCARD et al. [15], la réaction se produit dès 100 à 150°C et dans la majorité des cas, une vitesse de réaction acceptable est obtenue à 400°C. Cependant, pour favoriser soit une meilleure cristallisation des produits, soit la formation de nouvelles phases hydrurées, des températures de l'ordre de 850°C se sont souvent révélées indispensables.

Le dispositif d'hydrogénation (figure 1) comprend :

- un groupe de pompage (a).
- une réserve d'hydrogène purifié constituée par une burette graduée dont le volume est lu à $P_{atm.}$ par déplacement d'une colonne de mercure (b).

- une partie jaugée de 1,1 cm³ servant de tampon et limitant le volume introduit en début de réaction (c).
- un manomètre à mercure permettant de suivre l'évolution de la réaction. (d).
- Un tube laboratoire en pyrex ou verre de silice pouvant être isolé de l'installation grâce à un robinet à double rodage. L'ensemble peut ainsi être séparé de l'installation et introduit en boîte à gants sous atmosphère inerte pour les opérations de remplissage et de prélèvement pour contrôle. (e).
- Une pompe TOEPLER reliée directement à l'enceinte de réaction et destinée à contrôler par désorption sous vide à chaud, la teneur en hydrogène des composés hydrurés et la réversibilité du phénomène. (f).

Le volume mort de l'ensemble est considérablement réduit par le choix de tubes capillaires ; une tige de longueur et de diamètre convenables, placée dans le tube laboratoire limite le volume de gaz chauffé. Pour éviter toute erreur due à l'irrégularité de diamètre du tube manométrique, ce volume mort est jaugé, soit par déplacement de gaz à partir de la burette si la pression de réaction doit être voisine de P_{atm} . (volume mesuré à $\pm 0,2$ cm³) soit par détente de gaz à partir du volume jaugé si la pression doit être ≤ 100 torr. (précision $\geq \pm 0,1$ cm³). Selon le tube laboratoire utilisé, le volume mort est compris entre 8 et 12 cm³.

b) mode opératoire

Tout comme les composés de départ, en particulier carbures et sulfures, les produits hydrogénés sont très oxydables essentiellement en présence d'humidité. Il est donc indispensable, pour maintenir un taux de lacunes constant, de manipuler les poudres soit en boîte à gants sous atmosphère neutre d'argon constamment purifié, soit en enceinte close, dégazée et isolée des conditions atmosphériques (tube de pyrex scellé ou à double rodage).

L'échantillon (300 à 500 mg) est donc mis en place en atmosphère inerte, soit sous forme massive (lorsque le composé $M X_{x-1}$ est en présence de métal libre) soit finement broyé au mortier d'agate pour favoriser une meilleure homogénéité du produit hydruré et améliorer la cinétique de réaction. Dans ce cas, toutes les précautions doivent être prises pour minimiser, aux températures d'hydrogénation utilisées, toute oxydation de basse température par formation d'oxyde à la surface des grains de poudre.

Le tube laboratoire étant rendu solidaire du dispositif d'hydruration par l'intermédiaire du double rodage, les gaz sont évacués et la prise d'essai dégazée sous vide (10^{-3} torr) à chaud (température de réaction + 100°C) pendant 3 heures. Puis l'enceinte est isolée et l'hydrogène introduit. Après réaction, le tube peut être soit scellé sur place, soit transféré en boîte à gants.

Nous distinguerons les trois processus d'hydrogénation suivants :

1° A toute température, pour une pression d'hydrogène voisine de $P_{atm.}$, nous pouvons déterminer, quelquefois avec difficulté en raison de la lenteur de la réaction, une saturation "apparente" que nous supposons proche de la saturation d'équilibre. Le composé ainsi obtenu est caractérisé par les conditions standards de cet équilibre (P, T). Pour être étudié à l'ambiante, l'échantillon est isolé dans les conditions précédentes sous un volume de gaz réduit et refroidi à 25°C.

2° Un composé étant saturé à une température donnée sous $P_{atm.}$, suivant la définition ci-dessus, l'hydrogénation se poursuit lorsque la température est abaissée graduellement jusqu'à environ 100°C. Le composé ainsi obtenu, correspondant à la teneur en hydrogène la plus élevée possible sera appelé composé "saturé". Sa préparation est très lente et nous avons dû admettre que, pour chaque palier de température, l'équilibre est atteint lorsque la pression ne varie pas de plus de 2mm en 24 heures.

3° Obtention d'un composé de teneur en hydrogène déterminée.

Un volume d'hydrogène V mesuré à la burette graduée et défini par les conditions ambiantes de température et pression, est introduit au-dessus de l'échantillon porté à la température de réaction. On s'arrange alors pour que, après hydrogénation le volume résiduel V_0 à l'ambiante soit tel que $(V - V_0)$ ramené aux conditions normales (T, P) donne approximativement la composition désirée. Le tube laboratoire est scellé sous hydrogène, le volume de la partie contenant l'échantillon étant aussi petit que possible. Le tube scellé est enfin placé dans un four de recuit où des cycles thermiques de la température de réaction à 25°C permettent d'homogénéiser le composé hydruré sous sa pression d'équilibre.

La précision sur le volume absorbé est bonne pour les faibles pressions résiduelles ($0,05 \leq \Delta V \leq 0,25 \text{ cm}^3$) et acceptable ($\Delta V \sim 0,4 \text{ cm}^3$) pour des pressions finales voisines de P_{atm} .

I - D - MESURES

Elles sont de deux types.

a) Mesure des pressions d'équilibres

Pour chaque température, la pression d'équilibre et la quantité d'hydrogène fixée qui lui correspond, permettent de tracer l'isotherme pression-composition. Le volume de gaz absorbé doit donc être déterminé à la température d'équilibre. Dans ce cas, le volume résiduel est donné par des abaques, construits expérimentalement, qui tiennent compte du volume chauffé dans le tube laboratoire.

La pression d'équilibre est lue au manomètre à mercure avec une précision suffisante ($\Delta p = \pm 0,2 \text{ Torr}$) mais l'extrême lenteur de la réaction crée une grande incertitude dans l'appréciation de l'équilibre. Ici, nous avons admis qu'un équilibre est atteint à une température donnée, lorsque la pression ne varie pas de plus de 4 mm en 1 semaine.

b) Etudes cristallographiques

Nous avons essentiellement travaillé sur des poudres, par Rayons X, R.M.N 2), et Diffraction des Neutrons 3).

L'analyse aux Rayons X qui fournit des informations immédiates a été utilisée de façon systématique :

Les paramètres de maille sont mesurés sur des spectres de poudre obtenus par la méthode de DEBYE-SCHERRER (Radiation $K\alpha$ du cuivre) sur des capillaires en verre de lindemann, remplis et scellés en boîte à gants.

Pour les phases C F C, les constantes réticulaires sont données avec une bonne précision ($\delta a = \pm 2.10^{-4}$ pour un spectre de bonne qualité) par extrapolation à $\theta = 90^\circ$ selon la méthode de NELSON-RILEY.

Les paramètres des phases hexagonales et quadratiques sont déterminés par extrapolation et approximation successives sur la valeur de $\frac{c}{a}$ $[11]$.

Pour la détermination des phases présentes, nous avons utilisé le montage goniométrique. La poudre est collée sur des plaquettes de verre par un vernis qui assure une première protection à l'oxydation. En outre, un dispositif analogue à celui mis au point par ANSELIN $[12]$ pour les produits radioactifs permet d'isoler la plaquette en atmosphère neutre et conserver l'échantillon quelques heures sans oxydation apparente. Ce montage est mieux adapté que les spectres photographiques à la mise en évidence de nouvelles phases ou de raies de surstructure (meilleur pouvoir de résolution et plus grande sensibilité). En outre il permet des mesures commodes des intensités des raies de diffraction (planimétrie). Nous avons utilisé ces enregistrements pour les études de structures cristallines.

2) Mesures effectuées au laboratoire de physique des solides de la Faculté des Sciences d'ORSAY.

3) Mesures effectuées au Service de physique des solides et de R.M.N : SACLAY.

II - GENERALITE DU PHENOMENE D'HYDROGENATION DES COMPOSES $M X_{1-x}$

Un certain nombre de résultats sont connus, à propos de l'action de l'hydrogène sur les monocarbures de lanthanides, d'actinides [15] ou d'un métal de transition. [17] [18]. Le processus d'hydruration est apparemment lié à la présence de lacunes de carbone dans le réseau du carbure [15]. Par exemple, les carbures stœchiométriques ne fixent pas d'hydrogène [14][15][17]. En fait, cette constatation peut être généralisée aux composés de type $M X_{1-x}$. Nous avons observé que, des échantillons de $Th S_{1+\delta}$, $Y S_{1,05 \pm 0,02}$ et $Ti N_{0,98 \pm 0,02}$ placés sous 1 atmosphère d'hydrogène à des températures variant de 200 à 800°C ne fixent pas de gaz et les constantes réticulaires de leurs réseaux cristallins ne sont pas modifiées. Ceci nous a amenés à étudier l'hydrogénation sur des composés $M X_{1-x}$ présentant une sous-stœchiométrie importante, pour des valeurs de x appartenant au domaine d'homogénéité de la phase $M X$ ou voisines de la limite inférieure. L'action de l'hydrogène est complexe et la nature de la phase hydrurée dépend à la fois de la nature du composé de départ, de son état initial (degré d'ordre des lacunes), de la température de réaction (400°C ou 800°C) et de la quantité d'hydrogène fixée.

Pour tous les composés étudiés, nous avons constaté le caractère réversible de la réaction d'hydrogénation. Notons d'autre part l'allure caractéristique des courbes d'absorption de l'hydrogène en fonction du temps. La figure (2) représente ces courbes pour un échantillon de

$\text{ThC}_{0,8}$ finement broyé ($\emptyset$ grains $\leq 80 \mu$) placé sous 1 atmosphère d'hydrogène à 350°C et 550°C. La quantité d'hydrogène fixée est ramenée à 1 atome de métal ($\frac{\text{H}}{\text{Th}}$) et le temps mesuré à partir de l'instant d'introduction du gaz. La réaction est rapide au début de la fixation et pour des conditions identiques, d'autant plus rapide que le taux de lacune du composé initial est plus élevé. Pour les fortes concentrations en hydrogène, l'absorption est considérablement ralentie si bien qu'il est difficile de déterminer avec précision la teneur $\left(\frac{\text{H}}{\text{M}}\right)_{p,T,t_{\infty}}$ du composé saturé.

Pour la clarté de l'exposé nous utiliserons les conventions suivantes :

- Un composé sera dit "sous-stoéchiométrique" ou "lacunaire" et son "taux de lacune" évalué relativement au métalloïde X.
- La composition globale d'un produit polyphasé sera représentée par la composition entre guillemets " M X_{1-x} ", la composition visée à la préparation par la composition entre parenthèses (M X_{1-x}) et, un composé monophasé, par la formule chimique seule M X_{1-x} .

II - 1 - MONOCARBURES DE THORIUM

Le carbure de thorium constitue un cas favorable pour l'étude approfondie du phénomène d'hydruration. La phase monocarbure donne des spectres de rayons X bien définis, permettant des mesures précises des constantes réticulaires. Sa structure est C F C du type Na Cl, son domaine d'homogénéité, assez étendu, a des limites mal définies. La limite inférieure, en deçà de laquelle la phase carbure est en présence de thorium libre est voisine de $\text{ThC}_{0,66}$ selon [23] et $\text{ThC}_{0,70 \pm 0,01}$ selon [24]. La limite supérieure, au-delà de laquelle ThC_2 apparaît correspond à $\text{ThC}_{0,96 \pm 0,03}$ selon [23] et $\text{ThC}_{0,95}$ à $\text{ThC}_{0,98}$ selon [24]. Nos propres mesures de paramètres sur des carbures convenablement dosés (carbone, oxygène, azote),

Composi- tion visée	C % poids réel	O ₂ ppm poids	N ₂ ppm poids	Composition mesurée	Composition en carbone effectif 4)	Taux de lacunes en %	Paramètre (Å)
"Th C _{0,65} "	Biphasé	Th C _{0,70} ⁵⁾	avec environ 6 at % de Th libre				5,3084 ± 6.10 ⁻⁴
(Th C _{0,8}) ¹	3,88 ± 0,02	2900 ± 300	900 ± 100	Th C _{0,784} O _{0,043} N _{0,015}	Th C _{0,842}	15,8 ± 1,0	5,3188 ± 3.10 ⁻⁴
(Th C _{0,8}) ²	3,97 ± 0,02	2800 ± 300	900 ± 100	Th C _{0,800} O _{0,042} N _{0,015}	Th C _{0,857}	14,3 ± 1,0	5,3260 ± 3.10 ⁻⁴
(Th C _{0,8}) ³	4,179 ± 0,02	1000 ± 100	600 ± 60	Th C _{0,84} O _{0,010} N _{0,010}	Th C _{0,860}	14,0 ± 1,0	5,3279 ± 3.10 ⁻⁴
(Th C _{0,9})	4,48 ± 0,02	1200 ± 150	340 ± 40	Th C _{0,908} O _{0,008} N _{0,006}	Th C _{0,932}	6,8 ± 0,7	5,3390 ± 3.10 ⁻⁴
(Th C _{0,95})	4,64 ± 0,02	1900 ± 200	200 ± 20	Th C _{0,934} O _{0,028} N _{0,003}	Th C _{0,965}	3,5 ± 0,72	5,3422 ± 3.10 ⁻⁴

4) Carbone effectif = carbone réel + N + O

5) Composition estimée d'après la teneur en Th libre donnée par rayons X.

TABLEAU N° 1

Th C_{1-x} Description des carbures soumis à l'hydrogénation.

de manière à définir avec précision le taux réel de lacunes, ont permis, en collaboration avec R. LORENZELLI, de tracer la courbe d'évolution des constantes réticulaires en fonction de la teneur effective en carbone $\frac{(C+N+O)}{Th}$ (fig. 3). Ceci nous a amenés à prendre pour limites du domaine d'homogénéité de la phase monocarbure, en tenant compte des impuretés dissoutes, les compositions $Th\ C\ 0,69 \pm 0,01$ et $Th\ C\ 0,99 \pm 0,01$

Les échantillons soumis à l'hydrogénation sont définis sur le tableau 1.

Nous avons donc étudié l'évolution de la phase carbohydruure, soit en fonction de la teneur en lacunes du carbure initial, soit en fonction de la teneur en hydrogène.

II - 1 - a Hydrogénation à température moyenne ($T \leq 500^\circ C$)

Lorsque le carbure est en présence de thorium libre, cas de " $ThC_{0,65}$ ", la réaction d'hydruration peut avoir lieu sur des prises d'essais massives. Pour les composés situés à l'intérieur du domaine d'homogénéité de ThC et surtout lorsque le taux de lacunes est faible, un broyage fin (grains : $\varnothing\ 30\ \mu$ à $80\ \mu$) de l'échantillon au mortier d'ABBITCH, puis au mortier d'agate est indispensable pour obtenir une vitesse de réaction acceptable.

Quelle que soit la teneur en lacunes du carbure initial, la structure cristalline du carbohydruure final demeure C F C.

La variation du paramètre de maille, a , est représentée fig. (4) et (5). La teneur en hydrogène est matérialisée par le rapport $\frac{H}{Th}$ qui, pour un composé monophasé, est identique (structure du type Na Cl) au rapport du nombre d'atome d'hydrogène au nombre de positions octaédriques du réseau des atomes de thorium.

Nous observons donc :

Pour les monocarbures très sous-stoéchiométriques, ($\text{ThC}_{0,65}$) et ($\text{ThC}_{0,8}$) et pour les faibles concentrations en hydrogène, une légère contraction de la maille. Pour des teneurs en hydrogène plus élevées ($\frac{\text{H}}{\text{Th}} > 40 \%$), les constantes réticulaires croissent de façon notable, jusqu'à des valeurs supérieures à celles du monocarbure stoéchiométrique $\text{ThC}_{1,00}$ ($5,3433 \pm 510^{-4} \text{ \AA}$). Cette expansion est d'autant plus rapide et importante que le carbure initial est plus lacunaire. Nous reviendrons ultérieurement sur ce comportement vraisemblablement associé à l'existence, pour des taux de lacunes élevés, de plans lacunaires en carbone perpendiculaires à l'axe ternaire $[111]$ de la maille C F C.

Le comportement des carbures faiblement sous-stoéchiométriques ($\text{ThC}_{0,90}$) et ($\text{ThC}_{0,95}$) est nettement différent. On observe uniquement un accroissement régulier et peu important du paramètre malgré des valeurs relativement élevées de la concentration totale en hydrogène.

Pour illustrer cette différence de comportement, nous donnons dans le tableau 2, la valeur du paramètre de maille de chaque carbohydruure pour des concentrations en hydrogène voisines de la saturation.

L'énoncé de ces résultats appelle, concernant le processus même d'hydrogénation, les commentaires suivants :

1° Cristallographie et structure

Dans le cas du carbure biphasé " $\text{ThC}_{0,65}$ ", selon les conditions de température et de pression d'hydrogène, le thorium libre peut donner chacune des phases hydrurées, ThH_2 , Th_4H_{15} ou les deux, si bien que le rapport $\frac{\text{H}}{\text{Th}}$ ne représente plus la quantité d'hydrogène réellement fixée par le carbure. Ceci est vrai en particulier pour

Composition	$\frac{H}{1ac}$	Paramètre a (Å)	$\Delta a = a - a_{\text{carbure}} (\text{Å})$	$\frac{\Delta a}{a}$
(Th C _{0,65} H _{1,41}) ⁶⁾	évalué ~ 4 en tenant compte de 6 at% Th ₄ H ₁₅	$5,40_2 \pm 1,3 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$
Th C _{0,842} H _{0,65} ⁶⁾	4,1	$5,353 \pm 4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$
Th _{0,932} H _{0,57}	8,4	$5,3451 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0,61 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^{-2}$
Th C _{0,965} H _{0,29}	8,3	$5,3434 \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$
Th C _{1,20} "	Pas de réaction apparente sur les phases en présence		Th C _{0,99} ± 0,01 + Th C ₂	

6)

Carbures non saturés mais pour lesquels une mesure de paramètre est encore possible.
A des teneurs plus élevées, toute mesure devient illusoire.

TABEAU N° 2

Th C_{1-x} H_y : Description des carbohydrures de compositions voisines de celles des composés "saturés".

"(Th C_{0,65}) H_{1,41}" où Th₄ H₁₅ est formé en présence du carbohydruure. Cependant, nous avons observé une plus grande affinité de la phase carbure pour l'hydrogène qui, en début de réaction, se fixe préférentiellement sur cette phase. Ainsi, pour les faibles teneurs en hydrogène, le volume de gaz introduit est absorbé en quelques minutes à 400°C jusqu'à une pression non décelable au manomètre. Bien que la pression de dissociation de Th H₂ soit très faible à cette température (6.10^{-2} Torr), la phase thorium (contenant vraisemblablement de l'hydrogène dissous), subsiste (visible aux rayons X), alors que la phase carbure est déjà nettement perturbée. La phase carbohydruure faiblement hydrurée est donc, à 400°C, plus stable que la phase dihydruure Th H₂.

Nous observons également sur le tableau 2 que pour des teneurs en hydrogène élevées et avant que les spectres X soient très perturbés, la maille du carbohydruure subit une expansion très importante. Cette valeur de la constante réticulaire nous autorise à rapprocher aussi la phase carbohydruure de la phase hydrure Th H_x ($x < 1,73$) observée par PETERSON et al. [2] dont la structure C F C a pour paramètre $a = 5,492 \text{ \AA}$. Nous verrons que ce phénomène se produit de façon systématique pour les composés fortement lacunaires et lorsque la teneur en hydrogène du carbohydruure est assez élevée. PASCARD et al. [15] ont observé un comportement identique pour les carbures Pu C + Pu hydrurés à 400°C. Nous retrouvons ainsi la deuxième façon de considérer la phase carbohydruure, soit comme une solution des atomes de carbone en position octaédrique dans un hydrure métallique. Ceci donne dès à présent des informations intéressantes sur les sites pouvant être occupés par les atomes d'hydrogène puisque l'hydrure Th H_x est du type CaF₂, les atomes d'hydrogène occupant les position tétraédriques.

A l'intérieur du domaine d'homogénéité de ThC, l'hydrogénation des monocarbures Th C_{1-x} se traduit, jusqu'à des teneurs $\frac{H}{Th}$ de 15 à 20 %, par une simple modification du paramètre de maille, les spectres de diffraction X gardant une bonne définition. A plus forte concentration, surtout lorsque la variation du paramètre est importante (ThC_{0,8} H_y ou la phase carbohydruure dans "ThC_{0,65} H_y") il est impossible, pour des carbo-

hydrures préparés sous 1 atmosphère d'hydrogène, d'obtenir des spectres de rayons X définis, quelle que soit la finesse de broyage du produit avant réaction. Les raies de diffraction X deviennent très diffuses aux grands angles et les mesures de paramètre très imprécises. Il est alors indispensable de procéder à des recuits d'homogénéisation, de manière à réduire les gradients de concentration. Le procédé du tube scellé présente ici l'avantage de permettre des recuits prolongés (3 à 6 mois) sous la pression de dissociation du carbohydruure à la température du recuit que l'on fait évoluer par cycles de 400°C à l'ambiante avec lente décroissance des températures (durée du cycle 1 à 2 mois).

Cette méthode a permis de tracer les courbes des figures (4) et (5).

Remarquons que, pour les composés fortement hydrurés, la pression d'hydrogène à l'intérieur du tube scellé peut atteindre une dizaine d'atmosphères à 400°C par simple dissociation du carbohydruure. Ainsi, à partir des carbures peu lacunaires ($\text{ThC}_{0,9}$) et ($\text{ThC}_{0,95}$), des spectres X de qualité satisfaisante peuvent être obtenus pour des teneurs en hydrogène élevées et les constantes réticulaires des carbohydruures saturés mesurées avec une précision acceptable (cf. fig 5). Mais pour des taux de lacunes de carbone importants - cas de ($\text{ThC}_{0,8}$) - au-delà d'une teneur en hydrogène $\frac{\text{H}}{\text{Th}} \sim 0,65$ et jusqu'au composé "saturé", les spectres de rayons X restent de qualité très moyenne en dépit des recuits et les mesures de paramètre sont très imprécises (cf. fig. 4 et 5). A l'approche de la saturation, les raies de diffraction X ne peuvent être repérées qu'aux petits angles ; elles s'élargissent, diminuent en intensité et se trouvent notablement déplacées par rapport aux positions correctes d'une séquence C F C. Ainsi pour le carbohydruure $\text{ThC}_{0,860} \text{H}_{0,90}$ recuit comme précédemment (pression ~ 10 Atm. à 400°C) la séquence des raies se rapproche grossièrement d'une séquence hexagonale correspondant à un empilement compact des plans denses d'atomes de thorium ($\frac{c}{a} \sim 1,64$). Nous donnerons ultérieurement (chap.VI) une interprétation de ce phénomène à partir de l'étude des défauts (fautes d'empilement) introduits par l'hydrogène dans la structure des carbohydruures.

2° Caractéristiques chimiques

- Le processus d'hydruration est réversible et, quel que soit l'état cristallographique du carbohydruure, la désorption restitue un composé aussi bien cristallisé que le carbure de départ. Toutefois, les paramètres des composés obtenus par désorption à 500°C sous 10^{-3} Torr, diffèrent légèrement de ceux des carbures initiaux : ils sont légèrement inférieurs pour les carbohydruures $(\text{ThC}_{0,65})\text{H}_y, \Delta a = -0,006 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$ et $(\text{ThC}_{0,8})\text{H}_y, \Delta a = -0,028 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$ pour $\text{ThC}_{0,842}$. Il est légèrement supérieur pour le carbohydruure $(\text{ThC}_{0,9})\text{H}_y, \Delta a = +0,0015 \pm 7.10^{-4} \text{ \AA}$.

Ceci ne met pas en cause la réversibilité du phénomène et peut être expliqué à partir des courbes $a = f(\frac{H}{Th})$ (fig. 5). Pour les faibles teneurs en hydrogène le carbohydruure reste stable sous les conditions précédentes de désorption et l'hydrogène n'est pas totalement extrait.

En effet nous avons vu au cours de l'étude de $(\text{ThC}_{0,65})\text{H}_y$ que la phase carbohydruure est, aux faibles teneurs en hydrogène au moins aussi stable que ThH_2 ($p \leq 16.10^{-2}$ Torr à 400°C). Il est donc possible que les conditions précédentes de désorption soient insuffisantes pour assurer la dissociation complète de la phase carbohydruure. Ceci concorde avec le fait que les teneurs en hydrogène évaluées par la désorption précédente sont faiblement, mais systématiquement, inférieures aux teneurs calculées lors de l'absorption.

- Enfin, ainsi que le montre le tableau 2, le mécanisme d'hydrogénation semble bien associé à la présence de lacunes de carbone dans le réseau du carbure puisque, d'une part, seul le composé "stoéchiométrique" ne fixe pas d'hydrogène et que d'autre part la quantité totale d'hydrogène absorbée décroît avec le taux de lacunes. Ces constatations sont en accord avec celles de PASCARD et al. [15]. Toutefois, en contradiction avec les conclusions de ces mêmes auteurs, une relation quantitative entre ce taux et la concentration en hydrogène du carbohydruure n'apparaît pas de manière évidente et la limite d'hydruration, pour les fortes teneurs en hydrogène, est, du fait de l'extrême lenteur de l'absorption à la pression atmosphérique, très délicate à apprécier. En fait, le carbohydruure proche de la saturation s'obtient plus aisément pour un composé peu lacunaire (de 4 à 7 % de lacunes) et correspond à des rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ voisins de 8

(cf. tableau 2), alors que pour un taux de lacunes de 16 %, il est difficile sous Patm. de dépasser la valeur $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} = 6$, au-delà de laquelle la vitesse de réaction est extrêmement lente.

II - 1 - b Hydruration à 800 - 850°C

1° Pour les carbures situés à l'intérieur du domaine d'homogénéité de ThC, nous n'avons observé, à 800°C aucune modification du comportement sous hydrogène. Comme à 400°C la structure demeure C F C et la réaction est également très lente à l'approche de l'équilibre. Bien entendu, la quantité d'hydrogène fixée à saturation à 800°C est inférieure à ce qu'elle est à 400°C. Les spectres de rayons X sont d'autant moins bons que le composé est plus hydruré.

2° Cas particulier de "Th C_{0,65}" ($\simeq$ "Th₃ C₂")

Au cours de l'hydruration de "Th C_{0,65}" qui, rappelons le, contient du thorium libre au départ, les phases en présence évoluent vers une phase unique que nous appellerons Th₃ C₂ Hy. Nous avons obtenu cette phase bien cristallisée pour la composition Th₃ C₂ H_{1,65} par hydruration à 850°C sous Patm. Les raies de diffraction X peuvent être interprétées dans une maille hexagonale multiple selon l'axe C et de paramètre :
 $a = 3,77 \text{ \AA}$ $c = 27,95 \text{ \AA}$.

En fait cette maille se rattache aisément à la maille C F C initiale. Favorisée par l'hydrogène, la mise en ordre des atomes de carbone dans des plans perpendiculaires à l'axe ternaire $[111]$ induit des modifications dans la séquence d'empilement des plans denses de thorium.

Nous donnerons ultérieurement (chap. VI) une description de la structure de cette phase et préciserons la place des atomes de thorium et de carbone dans la maille.

II - 2 - MONOCARBURES DE PLUTONIUM

Le monocarbure de plutonium est également de structure C F C du type NaCl et son domaine d'homogénéité entièrement sous-stoéchiométrique s'étend de $\text{PuC}_{0,85}$ à $\text{PuC}_{0,90}$ [5], la limite gauche étant assez mal définie. L'échantillon préparé a une composition proche de cette limite (soit un taux de lacune voisin de celui de $(\text{ThC}_{0,8})$) et après dosage correspond à la formule $\text{PuC}_{0,78} \text{N}_{0,004} \text{O}_{0,027}$, ou exprimée en carbone effectif " $\text{PuC}_{0,81}$ ". La micrographie révèle la présence d'une faible proportion de métal libre ($\sim 3\%$). La valeur du paramètre est conforme à la littérature [5] [9] : $a = 4,9680 \pm 4.10^{-4} \text{ \AA}$.

D'après PASCARD et al. [15] un tel PuC réagit même à froid avec l'hydrogène. Dans notre cas, à 400°C , la réaction est très rapide dès l'introduction d'hydrogène (sous 500 Torrs) et se poursuit jusqu'à l'ambiante lorsqu'on abaisse lentement la température. Les rayons X révèlent une faible proportion d'hydrure PuH_3 (environ 4 %) en présence du carbohydride dont le spectre de qualité moyenne présente des caractéristiques analogues à celles de $(\text{ThC}_{0,8})\text{H}_y$: raies élargies devenant diffuses aux grands angles. La quantité d'hydrogène fixée ainsi que l'augmentation relative de paramètre ($\frac{\Delta a}{a}$) sont comparables aux valeurs correspondantes pour ThC_{1-x} . Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.

A 800°C , le composé saturé correspondant à l'état d'équilibre à cette température et sous 500 Torrs, a, comme prévu, une teneur en hydrogène moins élevée. Après trempe à l'ambiante, l'échantillon donne un spectre de rayons X de qualité acceptable qui montre un carbohydride strictement monophasé. En fait, ceci est dû à l'élargissement à partir de 500°C , du domaine d'homogénéité de PuC vers les faibles teneurs en carbone. L'accroissement du paramètre de maille est plus important ($\Delta a = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$) ce qui rejoint l'observation déjà faite pour ThC_{1-x} : l'expansion de la maille par hydruration est d'autant plus importante que le carbure de départ est plus lacunaire. Notons cependant que, à 400°C comme à 800°C l'expansion constatée est plus faible que celle observée par PASCARD et al. [15] (voir tableau 3) à partir de " $\text{PuC}_{0,67}$ ", c'est-à-dire du carbure de plutonium en présence d'une quantité importante de métal libre dont le rôle est très certainement prépondérant.

Température de réaction	Composition globale	Phases	Paramètre a (Å)	Δa (Å)	$\frac{\Delta a}{a}$
400°C	"Pu C _{0,81} H _{0,765} "	Pu C _{0,844} H _{0,67} + environ 4% de PuH ₃	4,984 ± 2.10 ⁻³	+1,6.10 ⁻²	+0,32.10 ⁻²
800°C	Pu C _{0,81} H _{0,427}	Pu C _{0,81} H _{0,427}	5,0024 ± 8.10 ⁻⁴	+3,4.10 ⁻²	+0,68.10 ⁻²
400°C ⁷⁾	Pu C _{0,66} Hy ⁷⁾	Phase assimilable à Pu H ₂	5,34 ± 1.10 ⁻²	+ 0,38	+ 7,1.10 ⁻²

7) Résultat de Pascard et al [15]

TABLEAU N° 3 - Pu C_{1-x} Hy

Composition globale du sulfohydrure	Phases en présence	Paramètres avant hydratation ao (Å)	Paramètres des sulfohydrures a (Å)	$\frac{a - ao}{a}$	Paramètres après désorption (Å)
"Th S _{0,83} H _{0,75} "	Sulfohydrure CFC + Th H ₄	5,6793 ± 5.10 ⁻⁴	5,692 ± 1.10 ⁻³	+2,3.10 ⁻³	5,6807 ± 1.10 ⁻³
Th S _{0,934} H _{0,14}	Sulfohydrure CFC	5,6805 ± 4.10 ⁻⁴	5,6905 ± 6.10 ⁻⁴	+1,8.10 ⁻³	5,6812 ± 5.10 ⁻⁴

TABLEAU N° 4 Th S_{1-x} Hy

En effet nous avons repris les résultats de [15] relatifs à l'hydrogénation à 25°C de "Pu C_{0,67}" et de Pu₃ C₂ qui, dans ce cas, est une phase de basse température appartenant au diagramme Pu - C. L'analogie avec "Th C_{0,65}" suggère qu'un carbohydruure du type Pu₃ C₂ H_y puisse exister. Ceci nous a amené à réexaminer les spectres X donnés par [15] pour la composition "Pu₃ C₂ H_y" et nous avons pu montrer qu'ils étaient interprétables sur la base d'une phase unique de maille hexagonale de paramètres :

$$a = 3,536 \text{ \AA} \quad c = 26,33 \text{ \AA} .$$

Cette structure peut être décrite par une modification de la séquence d'empilement des plans compacts de Pu, induite par une disposition ordonnée des atomes de carbone et des lacunes dans des plans octaédriques selon une période qui sera précisée au chapitre VI.

II - 3 - MONOSULFURES DE THORIUM

A partir de mesures de constantes réticulaires, EASTMANN et al. [25] et ARONSON [26] suggèrent, sans en préciser les limites, l'existence d'un domaine d'homogénéité de la phase Th S dont la structure C F C est du type NaCl. Nous avons préparé une série de trois monosulfures selon la méthode mise au point dans notre laboratoire par MARCON [7]. Le sulfure supérieur Th S₂ est préalablement obtenu par sulfuration directe du métal en ampoule scellée. Les monosulfures sont ensuite préparés par réduction en phase solide de Th S₂ par le métal introduit en quantité calculée sous forme d'hydruure Th₄ H₁₅. Une diffusion convenable du soufre est obtenue au cours du frittage sous vide ($3 \cdot 10^{-6}$ Torr) à 1800°C de poudres compactées de Th S₂ et de Th₄ H₁₅. Les trois échantillons préparés correspondent aux teneurs nominales en soufre, 43, 45 et 47 at. % soit (Th S_{0,75}), (Th S_{0,83}) et (Th S_{0,90}). En fait, il semble que le domaine d'homogénéité de la phase monosulfure ne s'étende pas très loin vers les faibles teneurs en soufre. En effet, la phase Th S est accompagnée de thorium libre en proportion non négligeable pour les compositions (Th S_{0,75}) et (Th S_{0,83}). Seul le monosulfure (Th S_{0,90}) apparaît monphasé. Son degré de sous-stoéchiométrie est déterminé après dosage des impuretés soit : 1800 ± 200 ppm en poids d'oxygène et 250 ± 30 ppm en poids d'azote. Si nous supposons l'oxygène (la proportion d'oxysulfure Th OS est apparemment négligeable) et l'azote dissous dans la phase monosulfure, la composition s'écrit : Th S_{0,900} O_{0,029} N_{0,005} soit en soufre effectif Th S_{0,934} correspondant à un taux de lacunes de 6,6 %.

Le paramètre de maille, comparé aux valeurs mesurées dans (Th S_{0,83}) situe la composition Th S_{0,934} au voisinage de la limite gauche du domaine d'homogénéité de Th S. Ces valeurs, reportées au tableau 4, sont en accord avec les résultats de la littérature [25] [26] :
 $a = 5,680 \pm 2.10^{-3} \text{ \AA}$, pour la phase Th S en présence de thorium libre.

Nous avons soumis à l'action de l'hydrogène dans des conditions similaires, $P_{H_2} = P_{atm}$, température décroissant de 400°C à l'ambiante, les échantillons "Th S_{0,83}" et Th S_{0,934}. Les sulfohydru- res obtenus sont, après contrôle aux rayons X désorbés sous vide à 450°C.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

Le comportement de la phase Th S_{1-x} est comparable à celui de Th C_{1-x}.

- La structure du sulfohydru- re demeure C F C. L'hydruration se traduit par une expansion de la maille initiale et des spectres de rayons X de moins bonne définition.
- Le processus est bien réversible ce qui permet des contrôles convenables des teneurs en hydrogène par désorption.

Cependant, dans ce cas, l'état d'équilibre à chaque température est atteint assez rapidement et la teneur en hydrogène du composé saturé mieux définie. Le facteur de taille des sites accessibles par l'hydrogène, très favorable dans le cas de ces sulfures (cf. la conclusion de ce chapitre), est probablement à l'origine de ce fait. Par contre on comprend mal la valeur relativement faible (si l'on compare à Th C_{1-x}) du rapport $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} = 2,1$ à saturation.

II - 4 - MONOCARBURES D'YTTRIUM

Le monocarbure d'yttrium est très sous-stoéchiométrique. A haute température (1300 - 1400°C) la phase YC_{1-x} C F C du type NaCl existe dans un large domaine de composition : $0,35 < (1 - x) < 0,65$ selon LALLEMENT [27], $0,25 < (1 - x) < 0,75$ selon PAULSON [28].

Au-dessous de 1300°C il apparaît, au voisinage de la composition $YC_{0,5}$, une phase ordonnée conventionnellement appelée Y_2C dont le domaine d'existence est beaucoup plus étroit.

La structure de cette phase est connue [27] [29]. Elle peut être décrite à partir de la structure C F C du monocarbure YC_{1-x} par la mise en ordre des atomes de carbone qui occupent un plan octaédrique sur deux entre les plans compacts d'yttrium, ce qui s'accompagne d'une distorsion rhomboédrique de la maille C F C. Cette structure est schématisée sur la figure (6).

Les résultats obtenus sur les carbohydrides de thorium justifient à deux points de vue l'étude détaillée de l'hydrogénation des carbures d'yttrium pour la composition $YC_{0,5}$.

Au point de vue cristallographique, nous avons signalé (cas de $Th_3C_2H_y$) le double rôle de l'hydrogène : Favoriser la mise en ordre des atomes de carbone et des lacunes dans des plans perpendiculaires à l'axe $[111]$ de la maille C F C ; modifier au voisinage des plans lacunaires l'ordre d'empilement des plans compacts des atomes de métal.

Ici, il est possible de séparer chaque phénomène puisque l'ordre peut préexister dans le carbure de départ.

D'autre part, le phénomène d'hydruration étant lié aux lacunes, le carbure ordonné Y_2C constitue un cas favorable pour l'étude de la position des atomes d'hydrogène dans la maille, puisque la place des lacunes est connue au départ.

D'une manière générale, l'action de l'hydrogène est complexe et la nature de la phase hydrurée dépend à la fois de l'état du carbure initial, de la température de réaction et de la quantité d'hydrogène fixée.

II - 4 - A - Hydruration du carbure ordonné Y_2C

Si la température de réaction ne dépasse pas 450°C, nous pouvons suivre l'évolution de la phase carbure. Pour les faibles concen-

trations en hydrogène, l'hydruration se traduit, sur les spectres X par la disparition progressive des raies de surstructure, c'est-à-dire la réapparition d'une phase C F C qu'on ne peut pas distinguer de $Y_{C_{0,5}}$ désordonné. Au cours de l'hydruration, les raies de cette phase C F C s'élargissent et la maille subit une légère contraction.

Par exemple :

$$Y_2 C H_{0,5}: \Delta a = a - a_0^{(8)} = 5,087 - 5,112 = - 2,5 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

$$Y_2 C H_{0,6}: \Delta a = (5,065 \pm 2 \cdot 10^{-3}) - 5,112 = - 4,7 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

Au-delà de la composition $Y_2 C H_{0,6}$, en plus de la phase C F C saturée en hydrogène, apparaît une phase de structure hexagonale de paramètres $a = 3,653 \text{ \AA}$ $c = 5,99 \text{ \AA}$ correspondant à un empilement quasi-compact des atomes d'yttrium 9) ($\frac{c}{a} = 1,64$). Cette nouvelle phase carbohydruure existe dans un très large intervalle de composition s'étendant de $Y_2 C H_{1+\epsilon}$ à $Y_2 C H_{3+\epsilon'}$. Nous verrons plus loin (chap. II-4-C) que ce domaine se partage en fait entre deux phase hexagonales ne différant que sur la base des raies de surstructure.

Ces mêmes phases hexagonales peuvent aussi être préparées à 800 - 850°C sous une pression d'hydrogène convenable.

Ces phases hydrurées sont remarquablement stables. Nous avons pu observer une pression de dissociation inférieure à 10^{-3} Torr à 600°C lorsque le carbohydruure hexagonal est en présence de la phase hydrurée C F C. La réaction est néanmoins réversible et la structure ordonnée de $Y_2 C$ est restituée par désorption sous des conditions convenables (850 - 900°C ; vide de $5 \cdot 10^{-6}$ Torr).

8) a_0 paramètre moyen de la pseudo maille C F C du carbure ordonné.

9) Pour l'yttrium métallique, les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 3,6474 \text{ \AA} \quad c = 5,7306 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,5712 \quad [1]$$

Nous avons en outre remarqué que :

- Quelle que soit sa composition, la cristallisation d'un carbohydru-
re de structure hexagonale est meilleure après un traitement à 850°C sous
hydrogène.
- La structure ordonnée $Y_2 C$ est plus nette après désorption du carbohy-
dru-
re que pour le carbure brut de fabrication. Les raies de surstructure
sont mieux définies et l'angle de distorsion rhomboédrique $\epsilon = \frac{\pi}{2} - \alpha'$
(α' angle du rhomboèdre résultant de la déformation du cube à faces cen-
trées, voir figure 6) obtenu avec une précision supérieure ; $\epsilon = 29' \pm 1'$
au lieu de $\epsilon = 26' \pm 4'$.

Signalons à ce propos que YVON, NOWOTNY et al. [3] ont
remarqué la stabilisation de la structure ordonnée des sous carbures $Ta_2 C$
par l'hydrogène.

II - 4 - B - Hydruration du carbure non ordonné $YC_{0,5}$

A plusieurs reprises, du fait d'une pollution excessive en
oxygène et azote de l'yttrium de départ, nous avons obtenu, en dépit de
longs recuits à basse température, des carbures $YC_{0,5}$ mal ordonnés ou tota-
lement désordonnés (structure C F C du type NaCl [29]). Cette contamination
se traduit par une diminution du paramètre de la maille pseudo-C F C. Par
exemple nous avons mesuré $a_1 = 5,037 \pm 3.10^{-3} \text{ \AA}$ pour le composé
 $YC_{0,5} O_{0,12} N_{0,01}$ ou $Y(CNO)_{0,63}$.

L'hydrogène réagit tout aussi aisément sur ces composés et
dans des proportions comparables à $Y_2 C$.

Nous pouvons, en particulier, décrire le phénomène à partir
des résultats obtenus sur l'échantillon $Y(CNO)_{0,63}$.

A 400°C, la structure du carbohydru-
re demeure C F C quelle
que soit la teneur en hydrogène, et la réaction est réversible. Nous cons-
tatons d'abord une évolution continue du paramètre qui décroît pour des
teneurs allant jusqu'à $\underline{H} \sim 0,5$. Pour des ^{con}centrations plus élevées, il
Y

apparaît une deuxième phase C F C qui devient prépondérante (env. 90 %) à l'approche de la saturation et correspond à une très forte expansion de la maille primitive :

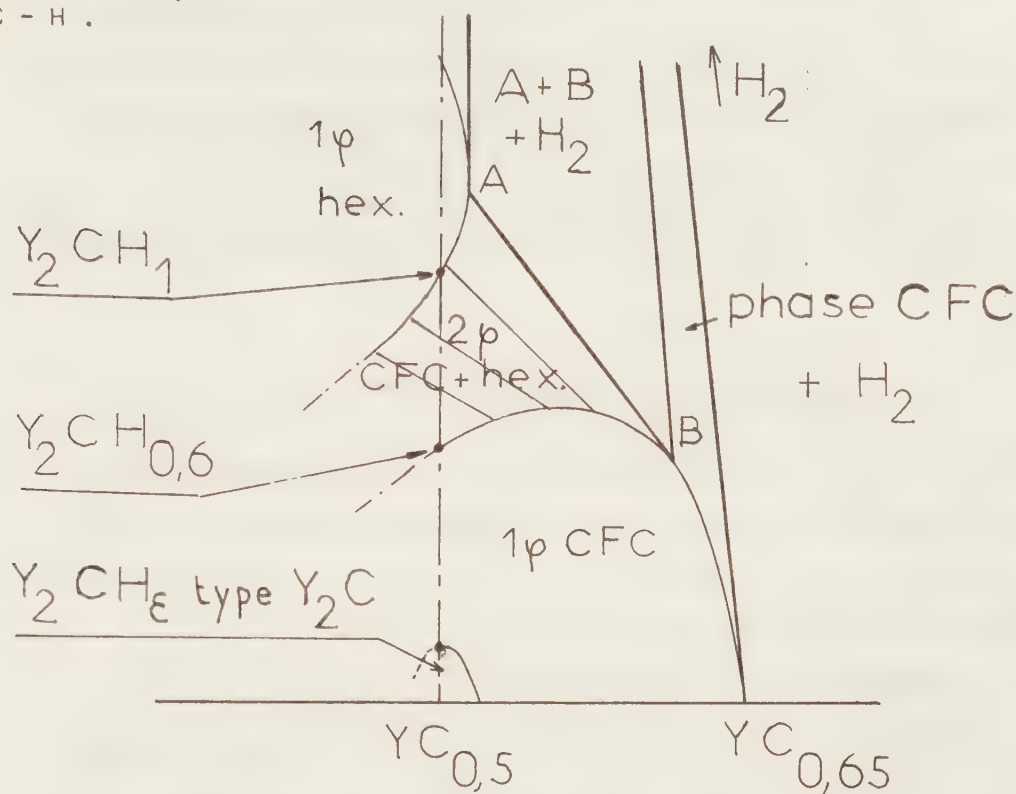
$$Y (C N O)_{0,63} H_{1,51} : a = 5,254 \pm 3.10^{-3} \text{ \AA}.$$

Remarquons que le rapport $\frac{H}{Y}$ à la saturation est très voisin de celui observé à partir de $Y_2 C$ ordonné. Bien qu'il n'y ait pas de différence fondamentale au point de vue cristallographique il est plus logique de rattacher cette phase au dihydruure $Y H_2$ de structure C F C du type $Ca F_2$ et de paramètre $a = 5,201 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$ [32] .

Comme nous l'avons signalé au cours de l'étude de " $ThC_{0.65}$ ", ceci rejoint la deuxième conception des carbohydruures considérés comme la solution d'atomes de carbone en positions octaédriques dans la phase hydruure où les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques [41] .

Recuit à $850^\circ C$ sous hydrogène ($P \sim P_{atm}$), ce même carbohydruure se sépare en deux phases. Une phase C F C de paramètre légèrement inférieur à celui du carbure de départ, et une phase hexagonale analogue à celle obtenue avec les carbures ordonnés. Cette transformation a lieu même lorsque le carbure de départ a une composition très éloignée de $YC_{0,5}$ (Ici, $Y (C N O)_{0,63}$). Mais, pour la même température de recuit et des teneurs globales en hydrogène équivalentes, la phase hexagonale est, en proportion, d'autant plus importante et sa formation d'autant plus aisée que le carbure de départ a une composition voisine de $Y C_{0,5}$. Le carbohydruure hexagonal est donc bien associé au carbure $Y C_{0,5}$ et probablement à la phase ordonnée $Y_2 C$. En effet, si l'on effectue une désorption convenable - température ménagée ($750^\circ C$) pour éviter les diffusions de métaalloïdes et très bon vide (10^{-6} Torr) - de ce composé biphasé, le carbure ordonné $Y_2 C$ est formé en présence d'une phase C F C voisine de celle de départ. Bien entendu, la structure ordonnée n'est correctement apparente que si cette phase est en proportion convenable, c'est-à-dire si la phase hexagonale est prépondérante. Lorsqu'elle est en faible proportion, le carbure correspondant est néanmoins repérable par les positions des raies de diffraction X suffisamment distinctes de celles de la phase C F C initiale.

Nous avons ainsi été amenés à construire au voisinage de la composition $Y C_{0,5}$ à $800^{\circ}C$ et P_{atm} , une ébauche du diagramme ternaire $Y - C - H$.



En conclusion, nous dirons que, aussi bien à l'absorption qu'à la désorption, le carbohydru de structure hexagonale est essentiellement associé au sous-carbure Y_2C . La disposition ordonnée des atomes de carbone dans la structure est certainement à l'origine de cette corrélation. En effet, si l'ordre préexiste, la structure hexagonale apparaît, comme on l'a vu, dès $400^{\circ}C$. Si l'ordre est imparfait, elle n'apparaît qu'à une température voisine de $850^{\circ}C$, température à laquelle l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion et la mise en ordre des atomes de carbone entre les plans compacts d'yttrium.

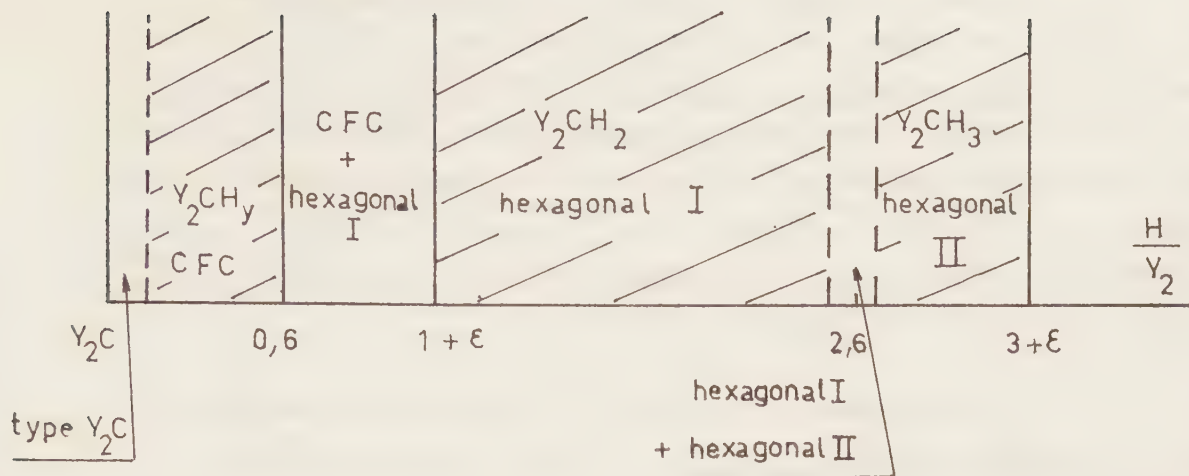
La disposition des atomes de carbone est donc vraisemblablement identique dans le sous-carbure ordonné et dans le carbohydru de structure hexagonale. Les études cristallographiques ultérieures confirmeront cette hypothèse.

II- 4 - C - Etude des carbures de structure hexagonale

Le sous-carbure $Y_2 C$ utilisé pour cette étude présente, brut de fabrication, une structure convenablement ordonnée. Les paramètres de maille, mesurés dans le système d'axes hexagonaux associés à la maille rhomboédrique sont $a = 3,613 \pm 2.10^{-3} \text{ \AA}$ $c = 17,943 \pm 6.10^{-3} \text{ \AA}$, valeurs en accord avec la littérature [29]. La maille rhomboédrique primitive construite sur les atomes de carbone, a pour paramètres $a = 6,334 \text{ \AA}$ $\alpha = 33^\circ 08'$.

La composition, après dosage des impuretés peut s'écrire $Y_2 C_{0,041} N_{0,012}$ soit, en carbone effectif $Y_2 C_{1,053}$ donc voisine de la valeur visée. L'hydruration de ce composé conduit apparemment à un composé monophasé de maille hexagonale pour les compositions comprises entre $Y_2 C H_{1+\epsilon}$ et $Y_2 C H_{3+\epsilon'}$. En fait, on observe au voisinage de la teneur $\frac{H}{Y} \sim 2,6$ une discontinuité des courbes d'évolution des paramètres en fonction de la concentration en hydrogène (fig. 7), ce qui nous amène à envisager l'existence de deux phases hexagonales distinctes probablement séparées par un domaine biphasé très étroit. Ceci est confirmé par l'examen approfondi des spectres. Pour des compositions allant jusqu'à $Y_2 C H_{\sim 2,6}$ les spectres de RX peuvent être interprétés dans une maille hexagonale simple, très proche d'une maille hexagonale compacte, correspondant à une phase que nous nommerons $Y_2 C H_2$, valeur moyenne de son domaine d'existence et de paramètres $a \sim 3,65 \text{ \AA}$, c allant de $5,91 \text{ \AA}$ pour la limite droite du domaine à $5,99 \text{ \AA}$ pour la limite gauche (en présence de la phase C F C). Au-delà de $\frac{H}{Y} \sim 2,6$ les intensités des raies principales des spectres de rayons X sont modifiées et un certain nombre de raies supplémentaires apparaissent jusqu'à des valeurs élevées de l'angle de diffraction. Cette structure correspond à une phase que nous appellerons $Y_2 C H_3$ dans son domaine d'homogénéité et dont la maille primitive des atomes d'yttrium a pour paramètres $a \sim 3,64 \text{ \AA}$ $c \sim 5,93 \text{ \AA}$.

En résumé, la succession des phases observées au cours de l'hydruration du composé ordonné $Y_2 C$ peut être schématisée comme suit :



En conclusion, les deux structures hexagonales se distinguent avant tout par des lois d'extinctions différentes. Une étude détaillée en sera faite au chapitre V. Des spectres de diffraction des neutrons pris sur des phases deutériées nous permettront de préciser les positions des atomes de deutérium dans la structure. Dès à présent, nous pouvons, connaissant la répartition des lacunes en plans octaédriques, prévoir une distribution des atomes d'hydrogène (deutérium) soit dans les plans octaédriques vides, soit dans les positions tétraédriques adjacentes.

II - 5 - CARBONITRURE D'YTTRIUM

Selon LALLEMENT [27], le carbure d'yttrium de composition globale " $Y C_{0,66}$ " est constitué de deux phases carbures $Y C_{1-x}$ et $Y C_2$. En vue cependant de faire des comparaisons avec l'hydrogénation de " $Th_3 C_2$ " et $Pu_3 C_2$, nous avons cherché à simuler le carbure " $Y_3 C_2$ " par un composé mixte $Y_3 C N$. Nous avons obtenu effectivement sans difficulté $Y_3 C N$ par diffusion en phase solide selon la réaction :



Malheureusement, le carbonitride que nous avons préparé, fortement pollué en oxygène correspondait, après dosage, à la formule $Y_3 C_{0,97} N_{1,04} O_{0,25}$ soit globalement $Y_3 (C N O)_{2,27}$ ou $Y (C N O)_{0,756}$.

Préparé à 1600°C, ce composé cristallise après refroidissement rapide en une phase unique C F C de paramètre $a_0 = 5,020 \pm 3.10^{-3} \text{Å}$, qui existe à l'état métastable de l'ambiante à 800°C. Par recuit dans l'intervalle 800° - 1400°C, cette phase se sépare en deux phases C F C que des mesures de paramètres permettent d'identifier à la phase monocarbure saturée en azote, $a = 5,058 \pm 2.10^{-3} \text{Å}$ (5,12 Å pour $Y C_{1-x}$ en présence de $Y C_2$) et à la phase mononitrure saturée en carbone $a = 4,940 \pm 3.10^{-3}$ (4,877 $\pm 6.10^{-3}$ Å selon [30], 4,867 Å selon [8] pour $Y N$).

Par hydrogénation du composé monophasé, nous n'avons pas observé la formation de phase nouvelle et la réaction est comparable à celle observée avec $Y (C N O)_{0,63}$ précédemment étudié.

A 400°C, la phase hydrurée demeure C F C et la maille se contracte même pour des teneurs en hydrogène relativement importantes (cf. tableau 5).

TABEAU 5

Composition	Paramètre $a(\text{Å})$	$\Delta a = a - a_0^{18})(\text{Å})$	$\frac{\Delta a}{a}$	temp ^{re} de réaction
$Y_2(CNO)_{2,27}H_{1,15}$	$5,007_4 \pm 6.10^{-4}$	$-0,0126 \pm 3.10^{-3}$	$-0,25.10^{-2}$	400°C
$Y_3(CNO)_{2,27}H_{1,55}$	$4,998 \pm 2.10^{-3}$	$-0,022 \pm 4.10^{-3}$	$-0,44.10^{-2}$	400°C

18) a_0 = paramètre du carbonitrure

A 800°C, une phase hexagonale analogue à celle observée pour le carbure Y_2C apparaît en présence de la phase hydrurée C F C qui est alors du type nitrure. Nous avons ensuite désorbé ce composé à 850°C et sous 10^{-3} Torr. Il se forme alors, dans des proportions équivalentes aux phases hydrurées, deux composés de structure C F C selon la correspondance suivante.

Phase hydrurée	Phase après désorption à 850°C
Hexagonale	C F C du type carbure $a = 5,045 \pm 3.10^{-3} \text{ \AA}$
C F C du type nitrure $a = 4,928 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$	C F C du type nitrure $a = 4,934 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$

Remarquons que la phase carbure correspondant à la phase hexagonale n'est pas Y_2C ordonné et semble déjà, quant au paramètre, passablement nitrurée. La température de désorption à laquelle nous avons opéré est probablement suffisante pour permettre la diffusion des atomes d'azote. En effet, dès 800°C sous vide nous avons vu que le carbonitrure $Y_3(CN)_{2,27}$ C F C commence à se dissocier pour donner les deux phases C F C précédemment définies.

II - 6 - MONOSULFURES D'YTTRIUM

Selon FLAHAUT [31], les monosulfures de terres rares, de structure C F C du type NaCl, existent dans un domaine d'homogénéité, qui pour l'yttrium s'étend sur l'intervalle $Y S_{0,75} - Y S_{1,00}$. Ces monosulfures peuvent être obtenus dans des conditions satisfaisantes par la méthode habituelle. Le sulfure Y_2S_3 est préalablement élaboré en tube scellé. La phase $Y S_{1-x}$ est ensuite préparée avec la composition désirée par réduction en phase solide du sulfure supérieur par le métal, à partir du mélange dosé et pastillé de Y_2S_3 et d'hydrure YH_3 . Une homogénéité satisfaisante de la phase monosulfure est obtenue par frittage sous vide à 1600°C pour les compositions visées, $Y S_{0,75}$, $Y S_{0,83}$, $Y S_{0,93}$ et $Y S_{1,05}$.

L'yttrium est dosé par grillage à l'air. L'oxygène donné par l'analyse (colonne II du tableau 6) correspondant bien à la quantité de Y_2O_3 donnée par rayons X, nous avons admis que la solubilité de l'oxygène dans la phase sulfure était négligeable. La composition "effective" de chaque échantillon en est déduite. Mises à part ces traces de Y_2O_3 , chaque composé est obtenu monphasé et les mesures de paramètres sont en accord avec la littérature (cf. fig. 8 A).

Qualitativement, nous observons une première réaction d'hydruration à 800°C sous $P_{H_2} = P_{atm.}$ conduisant à la formation d'un composé hydruré de couleur jaune doré (couleur du sulfure) auquel nous nous limiterons. Si nous procédons à un refroidissement lent, toujours sous hydrogène, au voisinage de 400°C, une deuxième réaction a lieu correspondant à une absorption d'hydrogène équivalente à la première. Le sulfohydrure formé, de couleur rouille, donne des spectres de rayons X très mal définis, complexes et diffus, que nous n'avons pu interpréter. Cependant, même dans ce cas, la réversibilité de la réaction est réalisée.

A 800°C, (cf. tableau 7), sous une pression d'équilibre voisine de $P_{atm.}$, le sulfohydrure formé à partir de $Y S_{0,971}$ a la composition $Y S_{0,971} H_{0,18}$. Après trempe à l'ambiante, on observe une structure C F C avec une très légère contraction de la maille initiale. Par contre, pour les composés plus lacunaires, on observe deux phases hydrurées, l'une de structure C F C, l'autre hexagonale semblable aux carbohydrures $Y_2 C H_y$ et correspondant à un empilement compact apparent des atomes d'yttrium : $\frac{c}{a} = 1,642$.

Cette analogie nous conduit à supposer l'existence d'une phase $Y_2 S H_y$ donc plus pauvre en soufre que le sulfure de départ, hypothèse que les remarques suivantes justifient:

1° La réaction d'hydruration est réversible et la désorption restitue la phase monosulfure de départ ; ceci exclut la libération de soufre au cours de l'hydruration. Or, les résultats du tableau 7 montrent, d'une part que l'hydrogénation d'un monosulfure C F C ($Y S_{0,971}$) se traduit par une faible contraction de la maille initiale, d'autre part que la phase hydrurée C F C, lorsqu'elle est en présence de la phase hexagonale, a un paramètre systématiquement supérieur à celui de la phase monosulfure de départ. Ceci peut sans ambiguïté être attribué à un enrichissement en soufre de cette phase aux dépens de la phase hexagonale.

2° Cette phase hexagonale est, en proportion, d'autant plus importante que le monosulfure de départ est plus lacunaire. Elle devient prépondérante lorsque le sulfure initial a une composition globale voisine de

Composition visée	0 ₂ ppm. poids	N ₂ ppm. poids	Composition de la phase monosulfure	Paramètre (Å)
Y S _{0,75}	4100	1700	Y S _{0,751}	5,4450 ± 4.10 ⁻⁴
Y S _{0,83}	4000	1200	Y S _{0,887}	5,4731 ± 10 ⁻³
Y S _{0,93}	5600	1400	Y S _{0,971}	5,4898 ± 6.10 ⁻⁴
Y S _{1,04}	5500	900	Y S _{1,04}	5,488 ± 5.10 ⁻⁴

TABLEAU N° 6
Description des Monosulfures soumis à l'hydrogénation.

Composition globale des sulfhydrures	Phases en présence	Paramètres (Å)	Variation du paramètre des phases CFC $(a_1 - a_{0\text{initial}}) (\text{Å})$
Y S _{0,75} H _{0,63}	cfc type YS hcp type Y ₂ CH ₂	$a_1 = 5,4796 \pm 1,2.10^{-3}$ $a = 3,78$ $c = 6,21$	$(a_1 - a_{0\text{initial}}) (\text{Å})$ $+ 0,0346 \pm 2.10^{-3}$
Y S _{0,887} H _{0,29}	cfc type YS hcp type Y ₂ CH ₂	$a_1 = 5,4852 \pm 1,2.10^{-3}$ $a = 3,788$ $c = 6,224$	$+ 0,0121 \pm 2.10^{-3}$
Y S _{0,971} H _{0,18}	cfc type YS	$a_1 = 5,4855 \pm 1,2.10^{-3}$	$- 0,0043 \pm 1,8.10^{-3}$

TABLEAU N° 7
Récapitulation des phases sulfhydrures obtenues.

"Y S_{0,5}"(Y S_{0,75} + Y), mais la réaction est très lente et le sulfohydruure hexagonal s'obtient le plus souvent en présence d'hydruure, de sulfohydruure C F C et d'oxysulfure.

Une étude cristallographique ultérieure (chap. V) confirmera la composition Y₂ S H_y que nous donnons à cette phase.

On peut donc conclure qu'en présence d'hydrogène à 800°C tout se passe comme si on avait : $Y S_{1-x} \longrightarrow x'. Y_2 S + y'. Y S_{1-x}$.

Les résultats de l'hydruration à 800°C sous P_{H₂} = Patm. sont résumés dans le tableau 7.

II - 7 - MONONITRURES DE TITANE

Les mononitrures de lanthanides ou d'actinides sont très peu sous-stoéchiométriques. Nous avons préféré étudier l'action de l'hydrogène sur le mononitrure de titane qui demeure C F C dans un large domaine, Ti N_{0,42} - Ti N_{1,00} d'après [33], Ti N_{0,45} - Ti N_{1,06} d'après [34]. Nous avons préparé et dosé des échantillons de composition Ti N_{0,5 ± 0,01}, Ti N_{0,746 ± 0,015} et Ti N_{0,837 ± 0,015} dont la contamination en oxygène était de l'ordre de 5000 ppm en poids. Ces échantillons recuits à 1400°C et trempés à l'ambiante sont monophasés de structure TiN C F C. Seul l'échantillon Ti N_{0,5} présente aux rayons X de très légères traces de sous-nitrure Ti₂ N de structure quadratique du type anti-rutile [35]. Les paramètres de maille reportés fig. (8 B), sont voisins des valeurs fournies par la littérature.

Nous avons soumis chacun de ces échantillons à l'action de l'hydrogène à 400°C sous une pression voisine de Patm. et vérifié la réversibilité de la réaction. Les résultats sont regroupés sur le tableau 8.

Les nitrures les moins lacunaires Ti N_{0,746} et Ti N_{0,832} fixent, même à saturation, assez peu d'hydrogène. Les quantités fixées correspondent à des rapports $\frac{\text{hydrogène}}{\text{lacune}}$ de 0,76 et 0,08 respectivement. On observe une très faible expansion de la maille, dont le paramètre ne dépasse jamais celui du composé stoéchiométrique Ti N_{1,00}.

Composé initial	Paramètre des phases nitrures (Å)	Phases hydrurées	Paramètre des phases hydrurées (Å)	Variation du paramètre par hydrogénation	Paramètre après désorption (Å)
Ti N _{0,837}	4,2333 ± 6.10 ⁻⁴	Ti N _{0,837} H _{0,013} CFC	4,2334 ± 6.10 ⁻⁴	non appréciable	4,2331 ± 7.10 ⁻⁴
Ti N _{0,746}	4,2300 ± 6.10 ⁻⁴	Ti N _{0,746} H _{0,193} CFC	4,2343 ± 3.10 ⁻⁴	4,3 10 ⁻³	4,2317 ± 5.10 ⁻⁴
Ti ₂ N (α) quadratique + traces Ti ₂ N (β)	$\begin{cases} a = 4,140 \pm 2.10^{-3} \\ c = 8,805 \pm 5.10^{-3} \end{cases}$	$\begin{matrix} \text{Ti}_2\text{N} (\alpha) \text{ H}_{1,61} \\ \text{CFC} \\ + \text{Ti}_2\text{N} (\beta) \text{ H}_y \\ (\text{traces}) \\ \text{hexagonal} \end{matrix}$	$\begin{cases} 4,2308 \pm 4.10^{-4} \\ a = 3,019 \pm 5.10^{-3} \\ c = 4,932 \pm 1,4.10^{-2} \end{cases}$	12) 1,56.10 ⁻² ± 8.10 ⁻⁴	$\begin{matrix} \text{Ti}_2\text{N} (\alpha) \\ + \\ \text{traces Ti}_2\text{N} (\beta) \end{matrix}$
Ti ₂ N (β) quadratique pratiquement monophasé	$\begin{cases} a = 3,030 \pm 1.10^{-3} \\ c = 4,946 \pm 2.10^{-3} \end{cases}$	$\begin{matrix} \text{Ti}_2\text{N} (\beta) \text{ H}_{1,65} \\ \text{hexagonal} \\ \text{pratiquement} \\ \text{monophasé} \end{matrix}$	$\begin{cases} a = 3,0446 \pm 1,1.10^{-3} \\ c = 5,0141 \pm 1,0.10^{-3} \end{cases}$		$\begin{matrix} \text{Ti}_2\text{N} (\beta) \\ a = 3,0305 \pm 12.10^{-3} \\ c = 4,948 \pm 2.10^{-3} \end{matrix}$

12) Mesuré par rapport au pramètre de la phase TiN_{0,5} de haute température
a = 4, 2152 ± 4.10⁻⁴

TABLEAU N° 8
Description des phases hydrurées obtenues à partir de TiN_{1-x}.

L'hydruration de l'échantillon $Ti N_{0,5}$ nous a amenés à l'étudier de manière plus approfondie la phase nitrure elle-même au voisinage de la composition $\frac{N}{Ti} = 0,5$.

La phase C F C du type NaCl, obtenue par trempe à partir de $1400^{\circ}C$, est une phase de haute température, correspondant à une disposition désordonnée des atomes d'azote, métastable à l'ambiante. En fait, le composé $Ti N_{0,5}$ peut exister sous deux autres variétés cristallographiques selon la température de recuit. Une phase appelée $Ti_2 N (\alpha)$ [36] obtenue par recuit à $450, 500^{\circ}C$ (correspondant à nos températures d'hydruration) de la phase C F C précédente et dont la structure quadratique résulte d'une déformation de la maille C F C initiale associée à une mise en ordre des atomes d'azote. Une phase $Ti_2 N (\beta)$ obtenue par recuit à $900^{\circ}C$ et de structure quadratique type anti-rutile [35].

Les trois formes obtenues pour la composition $Ti N_{0,5}$ sont donc :



Il est important de noter que, seules les transformations $Ti_2 N(\beta) \rightarrow Ti N_{0,5} \text{ (C F C)}$ et $Ti_2 N (\alpha) \rightarrow Ti N_{0,5} \text{ C F C}$ sont réversibles. Par contre, la stabilité de la phase (β) rend impossible la transformation $(\beta) \rightarrow (\alpha)$ par recuit à basse température. Il est donc clair que nous pouvons soumettre à l'action de l'hydrogène à $500^{\circ}C$, les deux variétés cristallographiques (α) et (β) du nitrure $Ti N_{0,5}$.

Nous avons donnée par ailleurs [36], une description précise de la phase (α) . Retenons que sa structure peut être considérée comme une structure C F C déformée, déficitaire en azote ; les lacunes sont réparties (cf. fig. 9) dans la direction de l'axe C, selon une hélice de pas c et, par rapport aux positions du type C F C, les atomes de titane sont déplacés vers les atomes d'azote.

Nous avons tout d'abord étudié l'hydrogénation de la phase (α) . Le composé expérimenté présentait initialement de légères traces de $Ti_2 N (\beta)$. Il réagit sous Patm. à $450^{\circ}C$ et donne le composé saturé à l'ambiante " $Ti N_{0,5} H_{0,52}$ ", de structure C F C dont le spectre de rayons X est

de bonne qualité. La réaction est réversible et tout se passe comme si l'hydrogène introduit par les lacunes dans la structure induisait un déplacement inverse des atomes de titane qui les ramène à leur position moyenne dans $Ti N_{1-x}$.

L'hydrogénation de la phase $Ti_2 N (\beta)$, que nous avons obtenue pratiquement monphasée (présence d'une quantité négligeable de $Ti N_{1-x}$ C F C) donne des résultats totalement différents.

Il se forme sous $P_{atm.}$, par refroidissement lent à partir de $450^\circ C$, un composé "saturé" à l'ambiante, $Ti_2 N H_y$ de structure hexagonale correspondant à un empilement apparemment compact des atomes de titane ($\frac{c}{a} = 1,647$). La réaction est parfaitement réversible. (cf. tableau 8). Nous avons ainsi préparé le composé saturé $Ti_2 N H_{1,65}$ pour lequel nous donnerons au chapitre V les positions possibles des atomes de titane et d'azote. Cette phase, d'aspect assez semblable aux phases $Y_2 C H_y$, hexagonale quant aux spectres de rayons X, peut aussi être rapprochée des phases $Ti N_x$ ($x \leq 0,20$) pour la solution solide $Ti (\alpha) - Ti N$ [35]. Remarquons à ce propos, que les paramètres de la phase $Ti_2 N H_{1,65}$ ne sont pas très différents des paramètres obtenus par extrapolation des courbes de HOLMBERG [35] pour une phase hypothétique $Ti N_{0,5}$ de type $Ti (\alpha)$ ($a \sim 3,01 \text{ \AA}$, $c \sim 4,95 \text{ \AA}$ fig. 10). L'hydrogène aurait dans ce cas, pour effet d'élargir le domaine de solubilité de l'azote dans le titane (α).

L'étude cristallographique du chapitre V confirme cette hypothèse : aucune raie de surstructure ni les intensités des raies principales ne permettent de prévoir une disposition ordonnée des atomes d'azote qui se répartissent probablement de manière statistique dans les sites octaédriques du réseau. Une constatation similaire a été faite pour $Ti N_{0,20}$ par HOLMBERG.

En conclusion, le comportement particulier du nitrure de titane sous-stoéchiométrique peut être résumé ainsi (cf. aussi le tableau 8).

- D'une part les paramètres des phases hydrurées C F C ne sont jamais supérieurs (même pour $Ti_2 N (\alpha) H_{\sim 1}$) à celui de $Ti N$ stoéchiométrique et les spectres de rayons X sont toujours de bonne qualité.

- d'autre part, le rapport $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ qui est ≤ 1 pour $\text{Ti N}_{1-x} \text{H}_y \text{C F C}$ peut devenir plus proche de 2 (1,65) pour $\text{Ti}_2 \text{N}(\beta) \text{H}_y$. Nous reviendrons sur cette constatation, les sites occupés par l'hydrogène pouvant, pour de simples raisons stériques, être différents (octaédriques ou tétraédriques) dans chacune des structures.

II - 8 - CONCLUSION

D'une manière générale, l'hydrogène réagit réversiblement sur les composés sous-stoéchiométriques du type M X_{1-x} . Ce phénomène, essentiellement associé à la présence de lacunes de métalloïde est également fonction de leur taux. Ceci nous amène à distinguer plusieurs cas.

1° Composés peu lacunaires (donc correspondant à une distribution désordonnée des lacunes).

Dans ce cas, l'hydrogénation se traduit par une simple modification du paramètre de la maille initiale.

La quantité d'hydrogène fixée à saturation croît avec le taux de lacunes du composé de départ. Toutefois, bien que la limite d'hydruration soit toujours délicate à apprécier, les teneurs maximales correspondent à des rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ très élevés (~ 8 à 9 pour $\text{ThC}_{1-x} \text{H}_y$). De toute évidence, les atomes d'hydrogène ne peuvent occuper les seules positions octaédriques vacantes. Nous sommes donc conduits à faire intervenir les sites tétraédriques, de coordonnées $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ dans une maille C F C et au nombre de 8 par maille (pour 4 atomes de métal). D'un point de vue stérique nous pouvons imaginer sans invraisemblance que ces positions sont occupées par des atomes d'hydrogène. En effet, (cf. tableau 9) les distances Métal - Site tétraédrique ne sont pas fondamentalement différentes des distances M - H dans les hydrures M H_2 dont les structures sont généralement du type Ca F_2 . Ceci est confirmé par le calcul, dans un modèle de sphères dures, du rayon de la sphère inscrite en position tétraédrique, soit :

$$r_{\text{tetra}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\text{M}}$$

où a est le paramètre de maille du composé hydruré ; r_{M} , rayon de l'atome de métal, pouvant être calculé par la formule semi-empirique de PAULING [39]. Ces valeurs, reportées au tableau 9 sont comparables à la valeur du rayon de l'atome d'hydrogène pour une coordination de 4: $r_{\text{H}} \sim 0,55 \text{ \AA}$ [49].

TABLEAU 9

Composé	Distance Métal - Position tétraédrique (Å)	Distance M - H dans M H ₂ (Å)	r _{tétraédrique} (Å)
Th S _{1-x} H _y	2,46	2,38	0,74
Th C _{1-x} H _y	2,31	2,38	0,54
Ti N _{1-x} H _y C F C	1,836	1,928	0,46
Ti ₂ N (β) H _{1,65} hexagonal	1,88	1,928	~ 0,52

Par conséquent, et considérant en outre les valeurs des rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ ($\sim 8 - 9$ pour Th C_{1-x} H_y), nous sommes amenés à imaginer que, dans la majorité des cas, les positions octaédriques lacunaires et les sites tétraédriques qui les entourent sont occupés simultanément. Par contre, si, comme c'est le cas pour Ti N_{1-x} H_y le facteur de taille des sites tétraédriques est trop défavorable, il est logique d'observer des rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ peu élevés (< 1).

Au point de vue cristallographique, la structure du composé est maintenue au cours de l'hydruration (C F C dilaté) et le paramètre croît constamment mais faiblement avec la teneur en hydrogène. Ce dernier résultat est assez mal expliqué ; mais, considérant la répartition précédente des protons, il est probable que l'hydrogénation, ne créant que des modifications locales (au voisinage des lacunes suffisamment éloignées les unes des autres pour des taux de lacunes faibles), ne peut provoquer des distorsions importantes de la maille initiale.

Remarquons enfin, que les composés à très faible teneur en hydrogène ont des pressions de dissociation très faibles, en particulier inférieures à celles des hydrures. Par contre, toutes les pressions d'hydrogène peuvent être obtenues au-dessus du composé hydruré pour le rapport $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ convenable ; ainsi, par définition, $p_{\text{H}_2} \sim 1$ atm. à 150°C pour le composé appelé "saturé".

2° Composés à concentration de lacunes élevée, désordonnés.

Pour des concentrations en hydrogène faibles ($\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} \leq 1$) le comportement de ces composés est analogue à celui des composés peu lacunaires. Mais, dans le cas présent, pour des valeurs élevées du rapport $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ les spectres de rayons X sont toujours très mal définis ce qui peut être interprété par l'existence, soit d'un domaine biphasé, soit de très nombreux défauts de structure, l'hydrogène pouvant, par exemple, favoriser des modifications de la séquence d'empilement des plans compacts d'atomes métalliques.

La courbe d'évolution du paramètre de la maille C F C dans les domaines des faibles et moyennes concentrations est également difficile à interpréter. Remarquons cependant que pour des taux de lacunes élevés, le réseau de celles-ci est multiconnecté. La répartition précédemment admise des protons conduit alors très rapidement et dans des proportions non négligeables à des configurations du type hydrure qui sont probablement à l'origine de l'expansion notable de la maille, expansion d'autant plus importante que le composé est initialement plus lacunaire. Par contre l'existence sur la courbe des paramètres d'un minimum pour les faibles valeurs du rapport $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ demeure inexpliquée.

3° Composés lacunaires ordonnés (contenant des plans vides de carbone : Plans(111) de la maille C F C) .

Cette disposition ordonnée des atomes de carbone est maintenue au cours de l'hydrogénation. Par contre, on observe la formation de phases hydrurées nouvelles qui sont, soit de structure hexagonale "apparemment" compacte, soit de structure à grande maille résultant de combinaisons des séquences d'empilements compacts C F C - Hexagonal des plans métalliques. Dans chacun de ces cas, l'hydrogène va très vraisemblablement se fixer dans les "plans vides" (c'est-à-dire, ainsi que le justifient les rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} \approx 3$ à saturation, très probablement dans les sites lacunaires et les positions tétraédriques immédiatement voisines) et il semble que ce soit lui qui induise les modifications de séquences conduisant aux structures précédentes.

Ces phases ont en général des tensions d'hydrogène faibles même pour des valeurs élevées du rapport $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$ surtout à 400°C.

Pour d'autres distributions ordonnées des lacunes de métal-
loïde la structure de la phase hydrurée dépend essentiellement du type
d'ordre de ces lacunes. Dans le cas de $Ti_2 N$ on observe la formation
de $Ti_2 N (\alpha) H_y$ C F C et $Ti_2 N (\beta) H_y$ hexagonal. Les teneurs en
hydrogène à saturation montrent d'ailleurs qu'une disposition différente
de ces atomes dans chaque cas est probable. La distance Ti - Site tétraèdri-
que est en effet plus favorable à une occupation de ces sites pour la
structure hexagonale (1,88 Å) que pour la structure C F C (1,83 Å).
(cf. tableau 9).

4° Composés initialement lacunaires désordonnés conduisant à des
composés hydrurés ordonnés.

Lorsque la température de réaction est suffisante ($\sim 800^\circ C$),
l'introduction d'hydrogène peut favoriser et rendre stable des structures
analogues aux structures ordonnées précédentes. Cette transformation peut
avoir lieu, pour la composition $M X_{1-x}$ envisagée, si la structure ordonnée
n'apparaît pas dans le système M - X, mais également si le composé " MX_{1-x} "
n'existe pas à la température de réaction, et appartient au domaine biphasé
M - M X. C'est en particulier le cas du sulfohydruire $Y_2 S H_y$ de structure
hexagonale et du carbohydruire de grande maille $Th_3 C_2 H_y$.

Ces résultats mettent en évidence plusieurs types de
structure des composés hydrurés et nous ont conduits à formuler des
hypothèses sur la distribution des atomes d'hydrogène dans ces structures ;
à savoir, localisation des protons dans le voisinage immédiat des positions
lacunaires, ce qui implique pour des teneurs en hydrogène élevées une dis-
tribution locale du type $M H_2$ ou $M H_3$. Nous nous proposons, dans les
chapitres qui viennent, de confirmer et préciser cette répartition par des
mesures physiques tenant directement compte des positions des protons dans
la structure des composés hydrurés soit :

- a) La Résonance Magnétique Nucléaire qui, appliquée aux protons donne des
indications sur la distance moyenne H - H, elle-même fonction des posi-
tions des protons dans la maille.
- b) La diffraction des neutrons appliquée à des composés deutériés qui par
une étude classique de structure donne les paramètres de positions des
atomes de deutérium. En outre l'affinement des structures permet de
préciser les positions des atomes de carbone et de confirmer la répar-
tition ordonnée précédemment signalée.

III - ETUDE DES PRESSIONS DE DISSOCIATION DES CARBOHYDRURES DE THORIUM

L'existence des carbohydrures Th C-Th H_2 , Th C-2 Th H_2 a été mise en évidence par PETERSON et REXER [16] à l'aide de mesures de pressions d'équilibre d'hydrogène à température constante. Ici, nous avons étudié le comportement thermodynamique des carbohydrures de thorium dont le réseau demeure C F C au cours de l'hydrogénation à 400°C sous $P_{\text{H}_2} \leq P_{\text{atm.}}$, jusqu'à des teneurs en hydrogène importantes. Selon la règle des phases, tant que la réaction d'hydruration se traduit par une simple dissolution de l'hydrogène dans la phase carbure, le système demeure bivariant. (Par contre, l'apparition d'une phase nouvelle conduit à un équilibre monovariant. Ceci doit se traduire par un palier de pression dans le tracé des isothermes pression - composition).

Nous avons tracé ces isothermes pour les carbohydrures " $\text{Th C}_{0,65} \text{H}_y$ " et $\text{Th C}_{0,8} \text{H}_y$ dans l'intervalle de température $300 - 500^\circ\text{C}$. Malheureusement, ces expériences sont extrêmement lentes et chaque mesure de pression nécessite une attente de 1 à 3 mois, si l'on admet que l'on est proche de l'équilibre lorsque la pression ne varie pas de plus de 4 mm en 1 semaine. Les conditions de l'équilibre réel sont donc très délicates à apprécier et il en résulte une dispersion importante des pointés.

III - 1 - CAS DU SYSTEME " $\text{Th C}_{0,65}$ " + H_2

Nous avons représenté, figure (11A), les courbes $P_{\text{tot}} = f\left(\frac{\text{H}}{\text{Th}}\right)$ où $\frac{\text{H}}{\text{Th}}$ représente la teneur globale en hydrogène du solide. Au départ, nous avons en présence les phases Th , $\text{Th C}_{0,7}$, H_2 . Au début de la réaction, l'hydrogène est fixé simultanément par la phase carbure et par

la phase thorium. Mais, pour $t = 400^{\circ}\text{C}$, la pression de dissociation de Th H_2 étant très faible ($p \sim 0,16$ Torr [45]), la pression ne sera décelable au manomètre à mercure ($p \sim 1$ Torr) que lorsque le thorium libre aura totalement disparu. Les phases en présence sont alors $\text{Th H}_2 - \text{Th C}_{0,7} \text{H}_y - \text{H}_2$, sans qu'il y ait interaction apparente entre les phases solides, ce que les rayons X permettent de vérifier.

L'équilibre demeure donc bivariant jusqu'à l'apparition de la phase hydrure $\text{Th}_4 \text{H}_{15}$ que nous observons à 339°C et 229°C pour les pressions 408 Torr et 132 Torr respectivement [43]. Par conséquent, ces isothermes traduisent bien la mise en solution de l'hydrogène dans la phase carbure qui semble indépendante des phases hydrures éventuellement présentes.

Les pointés de pression ne sont malheureusement pas assez précis pour que nous puissions convenablement déduire des isothermes précédentes, les courbes $\log p = f(1/T)$ pour diverses concentrations. Cependant, nous avons vérifié l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température pour un carbohydure "saturé" sous environ 500 Torr. Bien entendu, nous avons utilisé une prise d'essai suffisamment importante pour que le volume d'hydrogène dégagé au cours de la désorption ne crée pas une variation de la composition du carbohydure supérieure à 2 %. Dans le domaine de températures exploré, $150^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$, la réaction est réversible et la pression suit, en fonction de la température, une loi en $\log p = f(1/T)$ classique. La comparaison avec la droite de dissociation de l'hydrure $\text{Th}_4 \text{H}_{15}$ montre que ^{celui-ci} est plus stable que le carbohydure fortement hydruré. Le caractère biphasé de l'échantillon " $\text{Th C}_{0,65} \text{H}_y$ " est en outre mis en évidence par le raccordement, au voisinage de 400°C , des deux courbes de dissociation précédentes.

III - 2 - CAS DU SYSTEME $\text{Th C}_{0,8} + \text{H}_2$

L'étude du système biphasé $\text{Th C}_{0,8} + \text{H}_2$ fournit des informations directes pour la phase carbohydure, puisque la quantité d'hydrogène fixée correspond à la composition exacte de cette phase.

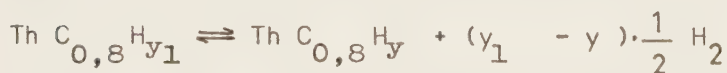
Les isothermes tracées figure (12 A), suggèrent quelques remarques intéressantes sur le phénomène d'hydrogénation.

Aux faibles concentrations, le carbohydruure formé est très stable (pression de dissociation non décelable au manomètre à mercure pour les températures étudiées). Ceci explique d'ailleurs la valeur moins élevée du paramètre de maille de la phase obtenue par désorption à 450°C sous 10^{-3} Torr. Ces conditions de (T, P) ne permettent pas d'extraire totalement l'hydrogène en solution dans la phase carbure (cf. chapitre II-1).

Lorsque la teneur en hydrogène augmente, nous observons un large domaine bivariant correspondant à la dissolution croissante de l'hydrogène dans le carbure. A 420°C, la solubilité maximum est de l'ordre de 40 at. % sous 410 Torrs, ce qui est considérable, en comparaison des valeurs observées pour la phase thorium métallique. En effet, à la même température, PETERSON et WESTAKE [13] donnent une solubilité de 3 à 6 at. % d'hydrogène dans le thorium pur et 10 at. % pour un thorium à 2500 ppm de carbone.

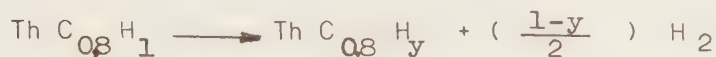
Au-delà de 40 at. % d'hydrogène à 421°C et de 34 at. % à 448°C, les isothermes semblent s'infléchir vers l'horizontale ce qui peut correspondre à l'apparition d'une phase ternaire nouvelle que nous pouvons supposer être la phase de type hexagonal signalée au chapitre II - 1.

L'étude des pressions de dissociation à teneur en hydrogène constante du solide, confirme d'ailleurs cette hypothèse. La figure (12 B) représente les courbes $\log p = f(1/T)$ pour différentes compositions. La disposition de ces droites dont la pente décroît lorsque la teneur en hydrogène augmente, rend obligatoire l'existence d'une droite limite correspondant aux pressions de dissociation dans un domaine non-variant ; ce qui, à son tour, implique l'existence d'une phase supplémentaire dans le système. L'équilibre étudié est alors du type :



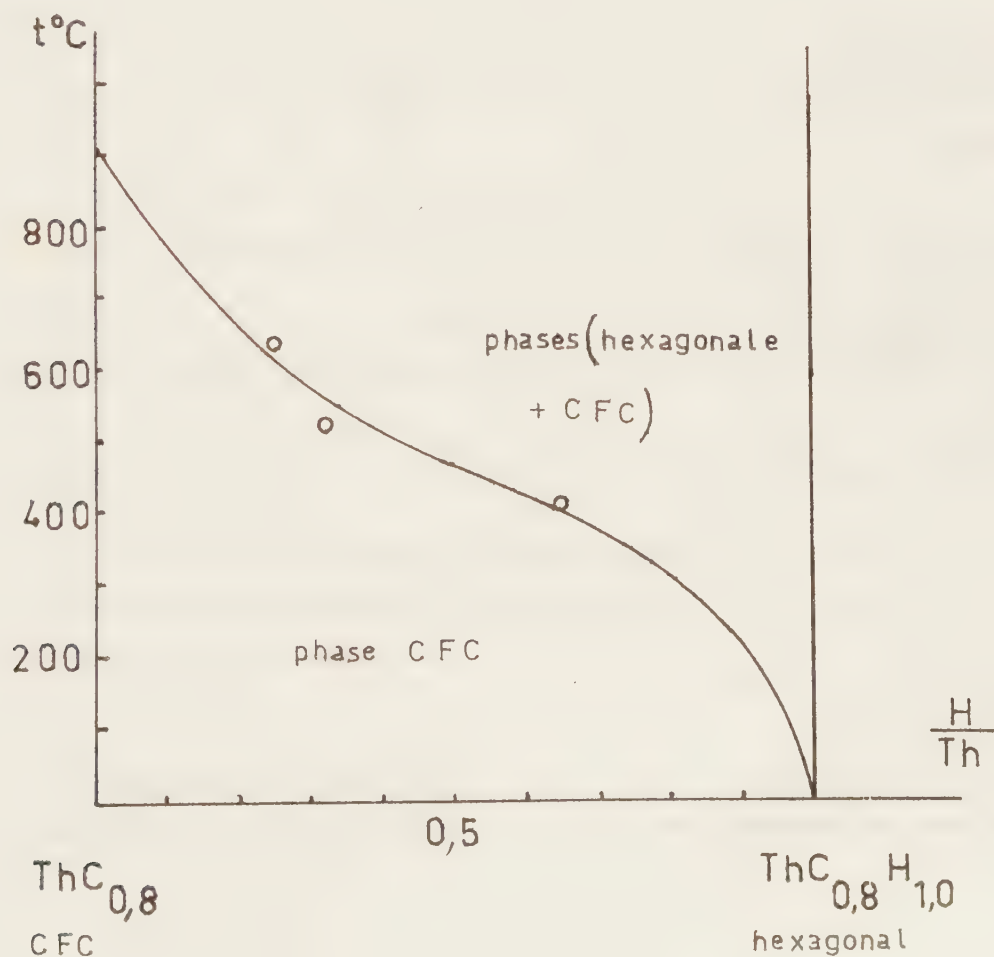
Nous admettrons que $\text{Th C}_{0,8} \text{H}_{y_1}$ est la phase hexagonale déjà signalée (chapitre II - 1). Comme cette phase existe à froid à peu près pure pour la composition $\text{Th C}_{0,8} \text{H}_{1,0}$ nous admettrons qu'elle a

approximativement cette composition et que la courbe $\log p = f(1/T)$ pour $H/Th = 1,0$ correspond à l'équilibre monovariant :



où $Th C_{0,8} H_y$ représente la phase $Th C_{0,8} C F C$ saturée en hydrogène aux températures et pressions considérées.

Pour des teneurs en hydrogène inférieures, les courbes de dissociation sont obligatoirement constituées de deux parties ; la première aux basses températures correspond à l'équilibre bivariant $H_2 - Th C_{0,8} H_{1-x}$. A la température où cette droite coupe la droite correspondant à l'équilibre monovariant, la saturation en hydrogène de la phase $Th C_{0,8} H_{1-x}$ est atteinte avec formation de $Th C_{0,8} H_{1,0}$ et l'on obtient le même équilibre que précédemment. Les points A, B, C (voir figure 12 B) permettent donc d'obtenir la valeur de x à différentes températures et par suite de tracer le diagramme approché ci-après.



En accord avec la disposition de ces courbes, nous pouvons, à partir des isothermes de la figure (12 A), calculer à chaque température la chaleur de formation à partir du carbure initial, de cette phase saturée en hydrogène. Nous avons par exemple, fait ce calcul à 421°C, en supposant dans l'intervalle $0 < \frac{H}{Th} < 0,1$ une pression de dissociation moyenne du carbohydruure de 10^{-3} atm. = 0,76 Torr (de l'ordre de P_{H_2} pour $Th H_2$) et en situant la limite gauche du domaine monovariant à $\frac{H}{Th} = 0,40$.

Soit, dans l'intervalle $0 < \frac{H}{Th} < 0,1$ pour la réaction

$$Th C_{0,8} + 0,05 H_2 \rightleftharpoons Th C_{0,8} H_{0,1}$$

$$\Delta G (Th C_{0,8} H_{0,1} - Th C_{0,8}) = - 0,05 R T . \log P_{H_2}$$

Pour $T = 694^\circ K$ et $p = 0,76$ Torr $\Delta G (Th C_{0,8} H_{0,1} - Th C_{0,8}) = +0,476$ Kcal

Dans l'intervalle $0,1 < \frac{H}{Th} < 0,40$ pour la réaction

$$Th C_{0,8} H_{0,1} + 0,15 H_2 \rightleftharpoons Th C_{0,8} H_{0,40}$$

avec $p_{Th C_{0,8} H_{0,4}} = 410$ Torrs

$$\Delta G (Th C_{0,8} H_{0,40} - Th C_{0,8} H_{0,1}) = - R T \int_{0,76}^{410} \log P_{H_2} d P_{H_2}$$

Dans le domaine envisagé p_{H_2} est fonction de H/Th selon la ligne isotherme. Le tracé en échelle semi-logarithmique peut être assimilé à une droite entre $\frac{H_2}{Th} = 0,05$ et $\frac{H_2}{Th} = 0,20$ d'où l'intégration immédiate :

$$\Delta G (Th C_{0,8} H_{0,4} - Th C_{0,8} H_{0,1}) = - R T . 0,15 . \log_{moyen} P_{H_2}$$

$\log_{moyen} P_{H_2} = 2,20$ soit

$$\Delta G (Th C_{0,8} H_{0,40} - Th C_{0,8} H_{0,1}) = + 0,324$$
 Kcal

Soit, ramené à une mole d'hydrogène, l'énergie de réaction globale :

$$\Delta G (Th C_{0,8} H_{0,40} - Th C_{0,8}) = + 4,0$$
 Kcal

Cette valeur reste de l'ordre de grandeur de la chaleur de formation de $Th H_2$ à partir du thorium libre à la même température soit :

$$\Delta G (Th H_2 - Th) = + 11,6$$
 Kcal

Nous pouvons donc prévoir des liaisons Métal - Hydrogène du même type dans les carbohydruures de thorium C F C que dans le dihydruure $Th H_2$.

Remarquons enfin que les carbohydrures obtenus n'ont des pressions de dissociation très faibles que pour les très faibles teneurs en hydrogène. Ces pressions prennent rapidement des valeurs élevées lorsque la teneur en hydrogène augmente. Ceci distingue ces composés des carbohydrures observés par PETERSON et REXER, lesquels, même pour des valeurs notables du rapport H/Th ont des pressions de dissociation inférieures à celles du dihydruure. Ainsi, la phase hexagonale, que nous avons observée à des pressions d'hydrogène notable, est probablement métastable et ne peut figurer dans le diagramme ternaire Th - C - H que l'on pourrait tracer à température plus élevée (800°C par exemple).

IV - ETUDE PAR R.M.N. DE LA POSITION DES ATOMES D'HYDROGENE DANS LES COMPOSES $M X_{1-x} H_y$ 10)

Ni les études cristallographiques du chapitre II ni les mesures thermodynamiques précédentes, ne donnent d'information directe sur les positions des atomes d'hydrogène dans la structure du composé hydruré. Cependant, nous avons observé que le phénomène d'hydruration était lié à la présence de lacunes de carbone et, à partir des valeurs des rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}}$, qu'il était peu probable que l'hydrogène occupe les seuls sites octaédriques vacants. La Résonance Magnétique Protonique peut donner des informations directes sur la distribution des atomes d'hydrogène dans un composé hydruré monophasé et sur la manière dont cette distribution peut varier avec la concentration en hydrogène. Les carbohydrides $Th C_{1-x} H_y$ constituent à ce propos l'exemple le plus démonstratif. Ce procédé a été utilisé pour déterminer la structure atomique des hydrides des métaux de transition [46] [47] [48] et pour étudier l'autodiffusion de l'hydrogène dans le réseau de ces hydrides [47], [48], [49]. Ces expériences ont donné de bons résultats pour ce dernier phénomène qui, souvent, n'intervient qu'à haute température. Par contre, les informations obtenues concernant la répartition des atomes d'hydrogène sur leurs sites sont ambiguës pour les hydrides les plus étudiés $[Nb H_x, \text{ et } Ti H_x \text{ (influence du } Ti^{47} \text{ et } Ti^{49})]$, car le second moment 11) du spectre de R.M.N. des protons à basse température fait intervenir dans ces cas particuliers un terme d'interaction dipolaire entre les spins des protons et ceux des autres noyaux dont le spin

10) Cette étude a été faite avec la collaboration de D. ROSSIER au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay et fait l'objet d'une publication à la revue Acta Crystallographica (à paraître).

11) Le second moment d'une raie définie par la fonction $f(H)$ d'un champ magnétique H appliqué et centré au champ H_0 est défini par

$$M_2 = \langle \Delta H \rangle^2 = \frac{\int f(H)(H-H_0)^2 dH}{\int f(H) dH}$$

nucléaire n'est pas nul. Ce terme d'interaction peut être prépondérant ou du même ordre que le terme d'interaction dipolaire proton-proton. Ce fait apparaît explicitement dans l'expression du second moment calculé par la méthode de VAN VLECK [50].

$$M_2 = \langle \Delta_H \rangle^2 = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma_I^2 \hbar^2 \sum_j r_j^{-6} + \frac{4}{15} S(S+1) \gamma_S^2 \hbar^2 \sum_k R_k^{-6}$$

$I = \frac{1}{2}$ = spin des protons

S = spin des autres noyaux

γ_I et γ_S sont respectivement les rapports gyromagnétiques des protons et des autres noyaux, r_j et R_k les rayons vecteurs joignant un proton déterminé à un autre proton (r_j) ou un noyau différent (R_k). Les sommes $\sum_j$ et $\sum_k$ portent uniquement sur les sites occupés.

Les carbohydrures que nous nous proposons d'étudier constituent un cas très favorable. Outre le caractère monophasé du composé $\text{Th C}_{1-x} \text{H}_y$, le spin du noyau Th^{232} est nul, d'où la disparition du terme d'interaction proton-noyaux. (Nous n'avons pas tenu compte du spin des noyaux C^{13} dont l'abondance isotopique $< 1,1\%$ conduit à un second moment dû à ces spins $< 0,005 \text{ (gauss)}^2$ négligeable devant les valeurs mesurées).

IV - 1 - STRUCTURE ATOMIQUE ET SITES POSSIBLES

Nous avons précisé au chap. II, les positions que peuvent occuper les atomes d'hydrogène dans le carbohydre de thorium C F C , soit :

- Les sites tétraédriques correspondant aux positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ et dont le réseau cubique simple a pour paramètre $a_1 = \frac{a}{2} = 2,67 \text{ \AA}$ (a , paramètre de la maille C F C du carbohydre).
- Les sites octaédriques laissés vacants par l'absence d'atomes de carbone. Dans un modèle de sphères dures, les positions les plus compactes pouvant être occupées par l'hydrogène, sont les sommets d'un cube inscrit dans l'espace octaédrique et de côté $\sim 1 \text{ \AA}$ (cf. fig. (13)). Il existe donc,

à l'intérieur de l'interstice octaédrique classique, huit positions pouvant être occupées par les atomes d'hydrogène (la plus courte distance H - H, telle qu'on l'observe dans H_2 est de 0,74 Å). Les sites ainsi définis sont moins symétriques que les sites tétraédriques. Nous les appellerons positions "octaédriques" et désignerons par site "octaédrique fictif" la position octaédrique classique, c'est-à-dire le centre de la lacune.

IV - 2 - EFFET DE LA TEMPERATURE

Les mesures de R.M.N. ont été faites à la température de l'hélium liquide, entre 4,2°K et 1,4°K. Dans ces conditions, le mouvement des protons se fait sur une période de temps beaucoup plus grande que la période de LARMOR ($\tau_L \sim 3.10^{-8}$ s dans notre cas). Ainsi que le calcul le justifie (KUBO et TOMITA [51]), nous pouvons alors considérer que les largeurs de raies mesurées δH correspondent à un réseau rigide des atomes d'hydrogène.

En effet, expérimentalement, entre 1,4°K et 4,2°K nous n'avons observé aucun rétrécissement des raies de résonance par le mouvement des protons. Le système à étudier peut donc être représenté par un ensemble de spins $I = \frac{1}{2}$ tous identiques, répartis "rigidement" sur un réseau de sites à déterminer. Nous verrons le rôle que joue dans cette répartition la dilution des protons et la concentration en lacunes de carbone.

IV - 3 - METHODE EXPERIMENTALE

Les échantillons expérimentés (prise d'essai ~ 5 g), préparés comme indiqué au chapitre I, sont placés sous forme pulvérulente ($\emptyset$ grains $< 30 \mu$) dans des tubes en pyrex ($\emptyset$ 5 mm) scellés sous vide après vérification de l'absence de dissociation à l'ambiante (P_{H_2} très faible).

L'absorption résonante des spins des protons en régime permanent a été observée par la méthode du Q-mètre. Aux basses températures, la relaxation longitudinale des protons est très lente et il est nécessaire, pour éviter la saturation du signal, de travailler à bas niveau, soit 10 à 15 mv aux bornes de la bobine dans laquelle est placé l'échantillon. Les mesures sont faites à une fréquence de LARMOR de ~ 35 Mc/s. La dérive en fréquence est ≤ 5 c/s par minute. L'homogénéité du champ (aimant de 12 pouces) et la dérive ont été mesurées sur un échantillon d'huile minérale de mêmes dimensions que les échantillons de carbohydure (5mm de diamètre x 15 mm de longueur). A 8 KGauss l'hétérogénéité est < 100 mGauss et la dérive < 5 mGauss/mn. En fait, la principale hétérogénéité magnétique est due aux échantillons eux-mêmes. La présence de petites particules ferromagné-

tiques introduites de façon à peu près inévitable au cours de la préparation ont été mises en évidence. En effet :

- Des mesures de susceptibilité magnétique font apparaître une forte contribution du type ferromagnétique. Il n'a pas été possible de détecter une contribution paramagnétique de ces impuretés à basse température.
- Les dosages chimiques effectués sur les mêmes échantillons donnent des concentrations de 150 à 200 ppm. de fer et 150 ppm. de nickel. La contribution ferromagnétique à la susceptibilité indique que la majeure partie des impuretés pouvant être magnétiques doit se trouver à l'état libre. Ces impuretés proviennent donc vraisemblablement des opérations de broyage effectuées avant hydrogénation de l'échantillon, et par conséquent, ultérieures aux traitements thermiques à haute température.
- Des mesures de R.M.N. confirment cette hypothèse. On a observé la résonance protonique à l'ambiante de quelques gouttes d'huile minérale mélangées intimement à deux échantillons de carbohydrures distincts. La raie de résonance des protons de l'huile mélangée est alors notablement élargie (largeur pic à pic de la dérivée, de l'ordre de 0,7 Gauss) par rapport à celle de l'huile pure ($\ll 0,1$ Gauss). Or, en supposant une répartition homogène des particules ferromagnétiques, 200 ppm. d'impureté portant chacune $1 \mu_B$ créent une hétérogénéité magnétique moyenne de $1/2$ Gauss. L'élargissement observé peut donc être attribué aux hétérogénéités macroscopiques telles que peuvent les créer les particules ferromagnétiques décelées. Notons enfin que le second moment mesuré sur les raies des protons de l'huile mélangée est de $0,22 \pm 0,2$ (Gauss)².

IV - 4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le spectre de R.M.N. des protons a été pris sur trois séries d'échantillons choisis parmi les carbohydrures de thorium décrits au chapitre II. Les échantillons à très faible teneur en hydrogène ont été obtenus dans des ampoules de volume connu (~ 20 cm³), scellées avant réaction et dans lesquelles, après dégazage, l'hydrogène est introduit à l'ambiante sous une pression préalablement calculée (de 5 à 10 Torr).

Nous avons désigné les carbohydrures expérimentés de la façon suivante :

$$\text{série a} \left\{ \begin{array}{l} \text{Th C}_{0,857} \text{H}_y \quad 1a : y = 0,30 \quad 2a : y = 0,140 \quad 4a : y = 0,063 \\ \text{Th C}_{0,842} \text{H}_y \quad 3a : y = 0,094 \quad 5a : y = 0,0143 \end{array} \right.$$

$$\text{série b} \left\{ \begin{array}{l} \text{Th C}_{0,932} \text{H}_y \quad 1b : y = 0,57 \quad 2b : y = 0,12 \quad 3b : y = 0,074 \\ \quad \quad \quad 4b : y = 0,049 \quad 5b : y = 0,032 \quad 6b : y = 0,009 \end{array} \right.$$

$$\text{série c} \quad \text{Th C}_{0,965} \text{H}_y \quad 1c : y = 0,295 \quad 2c : y = 0,127 \quad 3c : y = 0,033$$

Ces échantillons, contrôlés aux rayons X apparaissent tous monophasés, de structure C F C. La largeur pic à pic de la dérivée est mesurée directement pour chaque raie de résonance et le second moment est déduit par intégration du spectre. Nous avons observé, suivant la concentration en hydrogène, trois types de raies (voir fig. 14) résultant chacune d'une distribution particulière des protons. La raie fine (A) correspond aux échantillons où l'hydrogène est très dilué. La raie large (C) à ceux qui sont fortement hydrurés. Enfin, la raie (B), de forme complexe, correspond à des concentrations intermédiaires. Elle semble résulter de la superposition de deux raies dont la plus étroite a une largeur pic à pic comparable à celle des raies des échantillons dilués, tandis que la raie large se rapproche de celle des échantillons fortement hydrurés. Cette forme de raie a été trouvée dans les échantillons 2 a et 3 a. Ce type de structure n'apparaît pas dans les séries b et c pour les concentrations dont nous disposions.

La figure (15) représente la variation du second moment en fonction de la teneur en hydrogène. Les valeurs numériques sont portées sur le tableau 10.

Aux faibles concentrations, ($y \sim \text{quelques } \%$), la largeur de raie et le second moment ne varient pratiquement pas avec la concentration (voir par exemple la série b).

Aux concentrations intermédiaires ($10 \% \leq y \leq 20 \%$) on observe une variation assez brusque du second moment. Pour la série a, par exemple, ceci correspond à l'apparition d'ailes sur chaque côté de la raie.

Echantillon	Rapport $\text{lacu}^n\text{e}/\text{at. dethorium}$	Rapport $\text{at. hydrogène}^n/\text{at. thorium}$	Rapport $\text{at. hyd.}^n/\text{lacu}^n\text{e}$	Largeur Pic à pic (Gauss)	Seco nd moment (Gauss) ²
1 a	0,143 $\pm$ 0,01	0,30 $\pm$ 0,01	2,10	6,5 $\pm$ 0,5	16,7 $\pm$ 0,4
2a	0,143 "	0,140 $\pm$ 0,003	0,98	X	4,4 $\pm$ 0,2
3a	0,158 "	0,094 $\pm$ 0,0015	0,59	X	3,6 $\pm$ 0,3
4a	0,143 "	0,063 $\pm$ 0,0012	0,44	1,1 $\pm$ 0,1	0,55 $\pm$ 0,15
5a	0,158 "	0,0143 $\pm$ 0,0002	0,091	1,2 $\pm$ 0,1	0,23 $\pm$ 0,01
1b	0,068 $\pm$ 0,007	0,57 $\pm$ 0,01	8,40	7 $\pm$ 0,5	18,5 $\pm$ 1
2b	0,068 "	0,120 $\pm$ 0,005	1,76	0,7 $\pm$ 0,1	0,34 $\pm$ 0,01
3b	0,068 "	0,074 $\pm$ 0,002	1,09	0,65 $\pm$ 0,05	0,25 $\pm$ 0,05
4b	0,068 "	0,049 $\pm$ 0,001	0,72	0,7 $\pm$ 0,1	*
5b	0,068 "	0,032 $\pm$ 0,001	0,47	0,65 $\pm$ 0,1	0,20 $\pm$ 0,05
6b	0,068 "	0,009 $\pm$ 0,0009	0,13	0,6 $\pm$ 0,15	0,26 $\pm$ 0,02
1c	0,035 $\pm$ 0,007	0,295 $\pm$ 0,015	8,43	4,5 $\pm$ 0,5	10 $\pm$ 1
1c	0,035 "	0,127 $\pm$ 0,003	3,6	0,7 $\pm$ 0,15	0,16 $\pm$ 0,01
1c	0,035 "	0,033 $\pm$ 0,002	0,09	0,7 $\pm$ 0,2	

TABLEAU N°10

Description des échantillons de carbohydrates et résultats de la R.M.N. des protoⁿs.

* n_{O^n} mesurable : rapport signal/bruit trop faible.

X structure complexe.

Les concentrations pour lesquelles se produit cette variation rapide dépendent du taux en lacunes de carbone. Ainsi, aux fortes concentrations en lacunes (série a), l'augmentation du second moment est très nette dès la teneur en hydrogène $y = 7\%$ ($\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} = 0,47$) alors que dans les deux autres séries, pour lesquelles les concentrations en lacunes de carbone sont respectivement 2 et 4 fois plus faibles, pour $y = 12\%$ ($\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} = 1,7$ et 3 respectivement), les seconds moments sont encore faibles et aucune aile n'est apparue.

IV - 5 - INTERPRETATION

Aux faibles concentrations en hydrogène, quand le second moment dipolaire des protons est inférieur à $0,25 \text{ (Gauss)}^2$, l'élargissement hétérogène dû aux particules ferromagnétiques ($M_2 \sim 0,22 \text{ (Gauss)}^2$) masque toute information. Ceci explique que, dans ce domaine, la largeur de raie ne varie pas et que le second moment reste de l'ordre de $0,2 - 0,3 \text{ (Gauss)}^2$. L'interprétation quantitative sera donc limitée aux concentrations d'hydrogène conduisant à un second moment supérieur à $0,3 \text{ (Gauss)}^2$. Ceci étant, nous pouvons comparer les seconds moments mesurés avec les valeurs calculées dans les différents modèles de répartition des atomes d'hydrogène sur les sites décrits plus haut (paragraphe IV - 1).

Un premier type de modèle consiste à supposer une répartition aléatoire des atomes d'hydrogène sur ces sites. L'expression du second moment est alors (page 133 réf. [50]) :

$$M_2 = f \frac{3}{5} I(I+1) \gamma_I^2 \sum_j r_j^{-6} \quad \text{où } f \text{ est la proportion des sites } r_j \text{ occupés.}$$

Le second moment ainsi calculé en fonction de la concentration $y = \frac{H}{Th}$ est de : (a) $1,8.y \text{ (Gauss)}^2$ pour les sites octaédriques "fictifs", (b) $4,2.y \text{ (Gauss)}^2$ pour les positions tétraédriques et (c) $9,8.y \text{ (Gauss)}^2$ pour une distribution aléatoire des atomes d'hydrogène sur les deux types de sites. Si la répartition n'est pas uniforme sur ces deux types de positions, une valeur intermédiaire du second moment peut être donnée [19] par la relation :

$$M_2 = 1,8y [1 + 18,87 (\beta/y) - 32,42 (\beta/y)^2] \quad (a)$$

où β est la probabilité de trouver un atome d'hydrogène sur un site tétraédrique et y la concentration en hydrogène en at.%. Les expressions (a), (c) et (d) ne tiennent pas compte de la présence d'atomes de carbone sur la plupart des sites octaédriques. Par exemple (a) ne peut être utilisée pour des valeurs de y supérieures à la concentration en lacune de carbone.

La comparaison avec les seconds moments observés (fig. 15) montre que :

1° Pour les trois séries a, b, c, et à des concentrations $y > 20\%$ ces modèles conduisent à des valeurs de seconds moments beaucoup trop faibles. Toutefois nous remarquons que les valeurs observées sont de l'ordre de grandeur des valeurs calculées pour un composé saturé hypothétique correspondant à un peuplement complet, soit des sites tétraédriques ($y \sim 2$), soit des sites tétraédriques et octaédriques simultanément ($y \sim 3$). Il est donc probable que, dans la structure des carbohydrures envisagés, les distances entre protons sont comparables à celles qui seraient observées si tous les sites précédents étaient occupés. La distribution des protons est donc localement plus compacte que dans un simple modèle de distribution aléatoire (ce qui se traduit par un accroissement du second moment). Ce rapprochement peut être attribué à de fortes corrélations entre les positions des atomes d'hydrogène dans la structure du carbohydre, corrélations vraisemblablement associées à la présence de lacunes de carbone au voisinage desquelles les protons se trouvent localisés.

2° Si nous considérons maintenant les concentrations intermédiaires $10\% \leq y \leq 20\%$ nous constatons une différence remarquable entre la série à forte densité en lacunes de carbone (15,8 %) et celles à faible densité (b : 6,8 % et c : 3,5 %). Les corrélations entre positions ne jouent pas encore pour les deux dernières séries alors qu'elles apparaissent nettement pour la première puisque le second moment y est déjà beaucoup plus fort que dans un simple modèle aléatoire. De plus, pour cette série a, apparaît une structure complexe de la raie (fig. 14 B) qui semble résulter d'au moins deux types de sites différents, alors que rien de tel ne se produit pour les échantillons faiblement lacunaires et pour la même concentration en hydrogène.

Nous pouvons donc faire deux premières conclusions :

Lorsque la teneur en atomes d'hydrogène augmente, des corrélations interviennent entre leurs positions et sont d'autant plus fortes que le taux en lacunes de carbone est plus élevé. Une manière simple d'introduire ces corrélations est de supposer que les hydrogènes ont d'abord tendance à former des paires. Dans ce modèle, le second moment est égal à celui de la paire corrigé de l'influence des paires voisines. Si nous négligeons cette correction, le second moment de la raie d'une paire isolée de protons séparés par une distance r est :

$$M_2 = \frac{4}{5} \left[\frac{3}{4} \gamma \frac{h}{r^3} \right]^2 \quad [52]$$

Les valeurs de M_2 ainsi calculées pour les différents types de paires selon les sites occupés, sont reportés dans le tableau 11. Les grandeurs significatives sont les moyennes pondérées sur toutes les configurations d'un même type de paire. Nous voyons que les seuls modèles pouvant entrer en jeu pour expliquer les raies observées aux fortes concentrations en hydrogène, sont les "paires mixtes", c'est-à-dire les paires où un proton se trouve sur l'un des sites offerts par la lacune octaédrique, et l'autre sur une position tétraédrique immédiatement voisine (fig. 16 D). Les paires placées sur des sites uniquement tétraédriques (fig. 16 A) ou uniquement octaédriques fictifs (fig. 16 B) conduisent à des valeurs beaucoup trop faibles, alors que les paires localisées à l'intérieur d'une même lacune donnent des valeurs beaucoup trop élevées (fig. 16 C). Ce modèle peut être raffiné en introduisant des "triplets" d'hydrogène (2 protons dans les sites tétraédriques voisins d'une lacune occupée par 1 proton) qui, d'ailleurs, existent certainement pour des carbohydrides fortement hydrurés. Le spectre R.M.N. d'un triplet n'a été calculé que dans le cas d'une configuration équilatérale [53]. Dans ce dernier cas, le second moment est le double de celui d'une paire pour les mêmes distances entre protons. Enfin, il faudrait tenir compte de la correction au second moment due à l'influence des paires ou triplets voisins ; le second moment qui résulte de toutes ces configurations de paires mixtes, de triplets ou de groupements plus complexes donne l'ordre de grandeur correct observé aux fortes concentrations pour les séries a, b et c. Pour les échantillons 2a et 3a, il est possible que la raie fine subsistant dans le spectre (fig. 14 B) soit relative à des protons non encore appariés.

type de sites	Largeur pic à pic ΔH (Gauss)	Second moment M_2 (Gauss) ²
Sites octaédriques fictifs dilution $y = \frac{H}{Th}$	$2,68 \sqrt{y}$	$1,8 y$
Sites tétraédriques dilution $= \frac{y}{2}$	$4,1 \sqrt{y}$	$4,2 y$
Sites octaédriques fictifs + sites tétraédriques dilution $= \frac{y}{3}$	$6,27 \sqrt{y}$	$9,8 y$

Expressions de ΔH et M_2 en fonction de la concentration y pour une distribution aléatoire de l'hydrogène sur chaque type de sites.

type de paires	distances interato- miques	Largeur pic à pic ΔH (Gauss)	Second moment M_2 (Gauss) ²
Atomes d'hydrogène sur 2 sites tétraédriques voisins (Fig.16A)	r_1 r_2 r_3	2,27 0,8 0,42 * $\Delta H_{\text{pondéré}} = 1,37$	1,03 0,13 0,035 * $M_{2\text{pondéré}} = 0,5$
Atomes d'hydrogène sur 2 sites octaédriques fictifs et voisins (Fig.16 B)		0,8	0,13
Atomes d'hydrogène dans la même lacune de carbone (Fig.16C)	r_1 r_2 r_3	48 ± 6 $17,1 \pm 1,1$ $9,4 \pm 0,8$ * $\Delta H_{\text{pondéré}} = 29,7 \pm 4$	450 ± 100 57 ± 17 $20,4 \pm 5,6$ * $M_{2\text{pondéré}} = 154 \pm 51$
Un atome d'hydrogène dans 1 la- cune octaédrique l'autre étant placé dans un site tétraédrique premier voisin (Fig.16 D)	r_1 r_2 r_3 r_4	12,5 4,12 2,28 0,71 * $\Delta H_{\text{pondéré}} = 4,15$	31,5 3,41 1,04 0,403 * $M_{2\text{pondéré}} = 5,64$

Largeur pic à pic de la dérivée (ΔH) et second moment (M_2) de la raie de résonance du proton, pour divers types de paires d'atomes d'hydrogène. La configuration géométrique exacte de chaque paire est détaillée sur la figure (16), ainsi que les distances interatomiques r entre les 2 atomes constituant la paire.

Les valeurs pondérées (*) sont calculées en considérant toutes les configurations possibles pour le même type de paire.

TABLEAU N° 11

IV - 6 - CONCLUSION

En résumé, les résultats expérimentaux précédents, nous amènent à faire les commentaires suivants sur les positions des atomes d'hydrogène :

La répartition de ces atomes ne s'effectue pas de façon aléatoire sur tous les sites tétraédriques du réseau, ni à l'intérieur des seuls sites octaédriques vacants, ni sur ces deux types de sites simultanément. En fait, la répartition des protons devient très rapidement plus compacte et, pour des carbohydrures saturés, localement comparable à celle des hydrures $M H_2$ ou $M H_3$. Ce rapprochement des atomes d'hydrogène peut en toute logique être associé à la présence de lacunes de carbone dans le voisinage desquelles les protons viennent se fixer. Ceci justifie le rôle précédemment attribué aux lacunes dans le processus d'hydrogénation.

Ainsi, pour les carbohydrures fortement hydrurés, le modèle suivant rend bien compte des résultats enregistrés : les protons occupent (en quasi totalité au voisinage de la saturation) les sites tétraédriques entourant une position octaédrique initialement lacunaire elle-même occupée par un atome d'hydrogène (ou au plus deux, disposés selon la diagonale du cube inscrit dans la position).

Cependant, pour les concentrations intermédiaires, une répartition aléatoire des protons sur ces sites n'est pas totalement satisfaisante. Une explication semi-quantitative des valeurs élevées des seconds moments peut alors être donnée par un modèle de corrélations de positions entre atomes d'hydrogène, corrélations qui, en première approximation, peuvent être décrites en termes de paires d'atomes d'hydrogène dont l'un est dans l'espace lacunaire et l'autre sur l'un des sites tétraédriques entourant la lacune.

La première propriété de ces corrélations est d'apparaître assez brusquement au-dessus d'un certain domaine de concentration en hydrogène. Au-dessous de ce domaine critique, la probabilité de formation par les protons, des paires décrites ci-dessus est faible ; mais, en raison de l'élargissement magnétique inhomogène de la raie, nous ne pouvons préciser quelles sont les positions occupées. Ces corrélations sont

probablement à courte portée et n'interviennent que lorsque les atomes d'hydrogène sont suffisamment nombreux pour se rapprocher et former une paire.

La seconde propriété des corrélations est d'être induites d'autant plus aisément que le nombre de lacunes de carbone est plus élevé. Par exemple, pour la série a, ces corrélations apparaissent dès la concentration $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Lacune}} = 0,47$, alors que pour la série c une teneur en hydrogène beaucoup plus élevée est nécessaire. Dans ce dernier cas, la formation de paires ou de triplets à très courtes distances n'intervient qu'à des teneurs pour lesquelles nous devons déjà supposer un peuplement statistique important ($\sim 35\%$) des sites tétraédriques entourant la lacune. Aux très faibles taux de lacunes, le terme de corrélation perd une grande partie de sa force et de sa signification.

D'ailleurs, l'interprétation du rôle des lacunes dans ce phénomène de corrélations n'est pas évidente car, pour un taux de lacunes suffisamment élevé, le réseau de celles-ci devient multiplement connexe. La décroissance des rapports $\frac{\text{Hydrogène}}{\text{sites octaédriques vacants}}$ met ce fait en évidence : (Ce rapport qui est de 8,43 pour le carbure à 3,5 % de lacunes vaut $\sim 6,7$ pour le carbure à 15,8 % de lacunes et ne peut être supérieur à 3 pour un hydrure MH_3). De telles interconnexions rendent possible la formation de paires mixtes dans une distribution statistique, pour de simples raisons géométriques. Toute description basée sur la lacune isolée perd alors sa signification. Nous pouvons par exemple le vérifier sur la série a. Nous avons vu précédemment que nous pouvions supposer pour cette série, l'existence de plans octaédriques lacunaires, perpendiculaires à l'axe $[111]$ de la maille C F C et distribués au hasard, donc en moyenne assez éloignés les uns des autres, dans la structure du carbohydure. Pour une telle association des lacunes, le nombre total des sites tétraédriques + octaédriques "fictifs" est dénombrable. Entre les deux plans (111) des atomes de thorium, chaque position octaédrique vacante a 6 sites tétraédriques premiers voisins qui correspondent en fait à 2 sites tétraédriques propres par lacune. Soit au total $2 + 2$ sites tétraédriques propres par lacune. Chaque paire ou triplet faisant intervenir 1 seul proton sur l'une des positions octaédriques nous aurons une dilution $f = \frac{\text{Hydr.}}{\text{nb. sites}} = \frac{1}{5} \cdot \frac{\text{Hydr.}}{\text{nb. lac.}}$. Soit, pour une concentration en hydrogène $\frac{H}{Th} = 20\%$ pour laquelle les

corrélations sont déjà notables, la dilution $f = \frac{10}{5.15,8} = 12,7 \%$.
Le calcul statistique donne alors une proportion de 37 % de protons formant naturellement, au moins une paire mixte.

Une telle disposition de lacunes interconnectées peut donc accroître, d'un simple point de vue statistique, la probabilité d'existence des paires "mixtes" et des triplets et faciliter la diffusion des protons dans la structure donc favoriser les corrélations qui conduisent aux configurations précédentes.

Mais il est également possible que la présence d'un grand nombre de lacunes perturbe fortement les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène, si bien que les corrélations entre protons en soient renforcées.

Le rôle joué par la concentration en lacunes octaédriques est donc complexe et une étude de diffusion des atomes d'hydrogène en fonction de la température pourrait éventuellement donner des informations intéressantes sur la formation des paires de protons.

Chapitre V - ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES TERNAIRES HEXAGONAUX



Nous avons signalé au chapitre II la formation pour la composition $\frac{X}{M} = 0,5$ de phases ternaires hexagonales notées $M_2 X H_Y$. Nous avons remarqué dans ce cas qu'il était probable que l'hydrogène favorise et rende stable une répartition ordonnée des atomes de métal-loïde X qui, dans ces structures, occupent, le long de l'axe C, un plan de sites octaédriques sur deux. Les atomes d'hydrogène vont alors se fixer vraisemblablement dans l'espace lacunaire, c'est-à-dire soit sur les positions octaédriques vacantes, soit sur les sites tétraédriques immédiatement voisins, ou les deux à la fois. Il nous a paru indispensable de confirmer l'une et l'autre de ces dispositions ordonnées par des études précises de structure.

V - 1 - STRUCTURE DES CARBOHYDRURES D'YTTRIUM ¹³⁾

L'étude des carbohydrides d'yttrium nous a servi de modèle de base. En effet, le sous-carbone ordonné étant monophasé pour le rapport convenable $\frac{C}{Y} = 0,5$, les carbohydrides hexagonaux $Y_2 C H_Y$ sont plus aisément obtenus en phase unique. Toutefois, nous avons signalé au chapitre II, l'existence de deux phases hexagonales ne différant que sur la base de raies de surstructure et correspondant, pour une disposition ordonnée vraisemblablement identique des atomes de carbone, à des domaines distincts pour les teneurs en hydrogène. Chacune de ces phases fera l'objet d'une étude particulière qui pourra donner des indications sur le mode de répartition des atomes d'hydrogène aux fortes concentrations. La technique des rayons X ne permet pas une description complète de ces structures. Les facteurs de diffusion atomique des éléments légers, carbone et hydrogène, sont en effet trop faibles et par conséquent, les facteurs de structure correspondant aux

13) Communication au Colloque International du C.N.R.S. sur les Eléments des Terres-rares - Paris-Grenoble 5-10 mai 1969.

positions de ces atomes trop peu importants vis-à-vis de ceux de l'yttrium. Nous avons donc fait appel à la diffraction des neutrons en utilisant des carbures deutériés. Dans ce cas les amplitudes de diffraction des éléments yttrium, carbone et deutérium sont comparables.

Les composés expérimentés ont été obtenus pour les compositions souhaitées selon la technique mise au point pour la préparation des hydrures. Le deutérium provenant de l'Air Liquide est donné avec la pureté $\frac{D}{H+D} \geq 99,4 \%$. La bouteille (1 l sous 100 kg/cm²) munie d'un détendeur est directement reliée à l'installation habituelle.

Après réaction, des prélèvements sont faits sur la prise d'essai pour contrôle de la teneur par désorption sous vide à chaud et pour étude aux rayons X à l'ambiante (diffractomètre). L'échantillon ($\sim 10g$) est ensuite placé dans un container étanche en vanadium utilisé pour la diffraction des neutrons. Les spectres sont pris à l'ambiante. Nous sommes redevables pour ce travail, de la collaboration de M. MERIEL du CEN.SACLAY (Service de Physique des Solides et de R.M.N) que nous remercions vivement.

Les structures seront donc étudiées à la fois sur les spectres de rayons X et de diffraction des neutrons.

Les échantillons expérimentés ont les compositions respectives $Y_2C D_{2,0 \pm 0,1}$ et $Y_2C D_{2,7 \pm 0,15}$. Dans chaque cas, les paramètres de la maille hexagonale élémentaire (a_0 , c_0), correspondant aux raies intenses, ont été mesurés sur les spectres de rayons X qui donnent la meilleure précision ; bien entendu, il y a un très bon accord entre les positions des raies sur les spectres de rayons X et de diffraction des neutrons. Ces spectres sont donnés sur les figures (19) et (20).

A titre de comparaison, nous donnons ci-après les valeurs qu'auraient les paramètres d'un carbohydruure de même composition

$$\left(\frac{H}{Y_2} = \frac{D}{Y_2} \right)$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{Y}_2\text{C D}_{2,0} \left\{ \begin{array}{l} a_0 = 3,648 \text{ \AA} \\ c_0 = 5,955 \text{ \AA} \end{array} \right. & \text{Y}_2\text{C H}_{2,0} \left\{ \begin{array}{l} a \sim 3,649 \text{ \AA} \\ c \sim 5,932 \text{ \AA} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{Y}_2\text{C D}_{2,7} \left\{ \begin{array}{l} a_0 = 3,639 \text{ \AA} \\ c_0 = 5,909 \text{ \AA} \end{array} \right. & \text{Y}_2\text{C H}_{2,7} \left\{ \begin{array}{l} a \sim 3,639 \text{ \AA} \\ c \sim 5,931 \text{ \AA} \end{array} \right.
 \end{array}$$

En toute rigueur, nous devons remarquer sur les spectres de chaque phase, la présence de quelques raies de très faible intensité aux petits angles, correspondant à une maille multiple selon l'axe C ($c' = 9 c$) de la maille élémentaire hexagonale. Cette surstructure est trop peu importante pour être exploitée valablement et nous n'en avons pas tenu compte dans la suite de l'étude. Notons enfin pour les spectres de diffraction des neutrons ($\lambda = 1,137 \text{ \AA}$), l'existence de raies provenant des harmoniques $\frac{\lambda}{2}$ des raies intenses (110) et (102) repérables en position et en intensité, sachant que pour le spectromètre utilisé, le rapport des flux $\frac{\phi(\lambda/2)}{\phi(\lambda)}$ vaut 1,2 %.

V - 1 - A - Structure de Y₂ C D₂

Les spectres de rayons X et de diffraction des neutrons présentent en plus des raies principales de l'hexagonal compact des raies moins intenses qui sont toutes du type 0 0 l = 2n + 1 et h h l = 2n + 1 (cf. tableaux 12 et 13). Par conséquent, toutes les réflexions peuvent être interprétées dans une maille hexagonale élémentaire de paramètres $a_0 = 3,648 \text{ \AA}$ $c_0 = 5,955 \text{ \AA}$ pour laquelle aucune condition spéciale d'extinction n'est imposée.

Le volume de la maille, $68 (\text{\AA})^3$, étant voisin de celui de Y₂C : $\frac{(5,10)^3}{2} = 66,7 (\text{\AA})^3$, celle-ci ne contient qu'une unité de Y₂C D₂ soit 2 atomes d'yttrium, 1 atome de carbone et 2 atomes de deutérium. Tous les atomes sont donc dans des positions particulières et ceci entraîne que l'on peut faire un choix arbitraire parmi les nombreux groupes spatiaux possibles. Nous avons été amenés à choisir le groupe $P \bar{3} m 1$.

1° Rayons X

Nous résoudrons tout d'abord la structure aux rayons X pour lesquels seuls les atomes d'yttrium et de carbone sont visibles.

Dans la maille proposée, pour la même disposition des atomes métalliques - pour lesquels ($\frac{C}{A} = 1,64$) un empilement compact ou quasi-compact est obligatoire - nous pouvons envisager deux types de répartition des atomes de carbone :

Soit une distribution ordonnée de ces atomes qui occupent un plan de sites octaédriques sur deux le long de l'axe C ; Cette disposition correspond à l'hypothèse A.

Soit une distribution statistique sur tous les sites octaédriques, qui correspond à l'hypothèse B.

En résumé, le tableau des positions possibles est le suivant, dans lequel la valeur $z = 1/4$ donne une structure hexagonale compacte pour les atomes d'yttrium.

	2 Y en position 2d	(1/3 2/3 z)	(2/3 1/3 $\bar{z}$)
<u>hypothèse A</u>	1 C en position 1a	(0 0 0)	
	{ 1/2 C en position 1a	(0 0 0)	
<u>hypothèse B</u>	{ 1/2 C en position 1b	(0 0 1/2)	

En fait un raisonnement simple permet d'éliminer immédiatement l'hypothèse B.

La présence des raies $0\ 0\ l = 2n + 1$ et $h\ h\ l = 2n + 1$, caractérise la disparition du plan de symétrie de la maille, perpendiculaire à l'axe C. Ceci peut être attribué, soit à la répartition ordonnée des atomes de carbone (hyp. A) soit à une disposition non compacte des atomes d'yttrium ($z \neq 1/4$) soit à l'une et l'autre de ces configurations. Or, le déplacement des atomes d'yttrium selon la direction de l'axe C crée une dissymétrie sur les sites octaédriques. Ceci est injustifiable pour l'hypothèse B qui correspond à une occupation statistique de ces positions par les atomes de carbone.

La structure a donc été résolue pour l'hypothèse A, par la méthode d'essais et erreurs puisqu'il n'y a qu'un seul paramètre à déterminer, z. Les intensités observées ont été comparées aux intensités calculées suivant la formule :

$$I \propto \left(\sum_i j \cdot \left| F_{(hkl)} \right|_i^2 \right) \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

où $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ est le facteur de LORENTZ - polarisation, $F_{(hkl)}$ le facteur de structure et j l'ordre de multiplicité de la raie (h k l) ; i désigne une raie de l'ensemble des raies systématiquement superposées sur le spectre.

Le facteur de confiance $R = \frac{\sum |I_{cal} - I_{obs}|}{\sum I_{obs}}$ calculé pour la position $z = 1/4$, donc pour une structure hexagonale compacte des atomes d'yttrium, est médiocre : $R = 12 \%$. (Remarquons à ce propos que R est également mauvais si l'on suppose la répartition statistique précédente des atomes de carbone ($R \sim 12 \%$), ce qui ne met pas en défaut le choix de l'hypothèse A).

Mais, si l'on fait varier z arbitrairement autour de la valeur particulière 1/4, on constate une amélioration très rapide de R. L'affinement conduit au minimum de $R = 0,067$ pour $z = 0,238$ avec les coefficients d'agitation thermique $B_Y = 0,4 (\text{\AA})^2$ et $B_C = 1,1 (\text{\AA})^2$.

2° Diffraction des neutrons

Les intensités ont alors été calculées suivant la formule :

$$I \propto \frac{1}{4} \cdot \left(\sum_i j \cdot \left| F_{(hkl)} \right|_i^2 \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{barns/maille}$$

Dans ce cas, les facteurs de structure $F_{(hkl)}$ sont fonctions des amplitudes de diffraction b des atomes d'yttrium, de carbone et de deutérium.

Nous avons utilisé les valeurs suivantes (données pour le facteur d'agitation thermique $B = 0$)

$$b_Y = (0,788 \pm 0,005) \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad [54]$$

$$b_D = (0,65 \pm 0,024) \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad [56]$$

$$b_C = (0,661 \pm 0,002) \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad [55]$$

L'étude aux rayons X nous a conduits à attribuer une disposition ordonnée des atomes de carbone qui occupent un seul site octaédrique de la maille. La disposition des atomes de deutérium est donc vraisemblablement ordonnée elle-aussi. La répartition la plus plausible correspond alors à un peuplement du site octaédrique laissé libre et des sites tétraédriques qui l'entourent. Compte tenu de la composition $\frac{D}{Y_2} = 2,0$ (inférieure au nombre de sites ainsi définis $\frac{\text{sites}}{Y_2} = 3$) nous avons introduit un facteur β d'occupation des sites tétraédriques.

Le tableau des positions est alors :

[	2 Y en position 2 d	(1/3 2/3 z)	(2/3 1/3 $\bar{z}$)
	1 C en position 1 a	(0 0 0)	
	2 β D en position 2 d	(1/3 2/3 z')	(2/3 1/3 $\bar{z}'$) tétraédrique
	2(1- β) D en position 1 b	(0 0 1/2)	octaédrique

Nous avons pris pour le paramètre z la valeur fournie par l'étude aux rayons X, soit $z = 0,238$.

Un premier calcul pour la valeur $\beta = 1$, c'est-à-dire pour un peuplement complet des sites tétraédriques, donne une convergence à $R \sim 0,08$ pour $z' = 0,61$. z' est évidemment voisin de $5/8$ et la valeur trouvée correspond en fait à une position de l'atome de deutérium voisine du centre du tétraèdre obtenu après déplacement de l'atome d'yttrium en $z = 0,238$.

La valeur médiocre du facteur R nous a conduits à envisager des valeurs de $\beta \neq 1$. Nous avons donc fait porter l'affinement sur les deux paramètres z' et β . On arrive ainsi au facteur de confiance $R = 0,056$

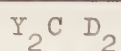
TABLEAU N°12 $Y_2 C D_2$
Rayons X : Intensités comparées

hkl	d obs(A)	d cal(A)	I calc.	I obs.
100 *	3,1580	3,1593	149,78	73,24
002 *	2,9804	2,9775	191,54	140,86
101 *	2,7910	2,7908	827,51	536,20
10 $\bar{1}$ *				
102 *	2,1666	2,1668	164,22	158,59
10 $\bar{2}$ *				
003	1,9867	1,9850	1,94	4,79
110	1,8241	1,8240	162,56	167,40
111	1,7436	1,7440	3,75	7,10
103	1,6802	1,6808	164,56	159,06
10 $\bar{3}$				
200	1,5793	1,5796	18,65	19,92
112	1,5550	1,5553	151,40	160,02
201	1,5270	1,5268	118,23	121,87
20 $\bar{1}$				
004	1,4890	1,4888	23,97	26,11
202	1,3953	1,3954	34,60	35,49
20 $\bar{2}$				
104	1,3447	1,3467	25,69	38,65
10 $\bar{4}$				
113		1,3431	3,38	
203	1,2353	1,2360	54,18	55,21
20 $\bar{3}$				
210	1,1935	1,1941	14,03	21,25
005		1,1916	1,82	
211	1,1710	1,1708	92,54	92,63
21 $\bar{1}$				
114	1,1522	1,1533	58,24	59,58
105	1,1159	1,1144	35,98	59,72
10 $\bar{5}$				
212	1,1087	1,1083	31,66	
21 $\bar{2}$				
204	1,0823	1,0834	12,87	11,38
20 $\bar{4}$				
300	1,0530	1,0531	24,94	23,93
301	N0	1,0370	0,28	0
213	1,0226	1,0232	64,10	54,30
21 $\bar{3}$				

hkl	d obs(A)	d cal(A)	I calc.	I obs.
115	0,9976	0,9972	6,79	
302	0,9930	0,9928	37,64	47,19
30 $\bar{2}$				
006	-	0,9925	5,14	
106	0,9481	0,9469	15,27	33,97
10 $\bar{6}$				
205	0,9481	0,9509	26,99	
20 $\bar{5}$				
214	-	0,9315	1,43	21,12
21 $\bar{4}$				
303	0,9307	0,9303	21,01	
220	0,9120	0,9120	21,74	16,44

* Raies non incluses dans le calcul
du facteur R (0 trop faible)

TABLEAU N° 13



Neutrons : Intensités en barns/maille

hkl	d obs(Å)	I calc.	I obs.
001	6,0225	2,441	3,378
100	3,1693	14,999	16,182
002	2,9974	7,184	8,987
101 10 $\bar{1}$	} 2,7956	89,062	81,686
102 10 $\bar{2}$	} 2,1648	156,627	153,652
003	1,9803	4,199	5,588
110	1,8242	179,041	188,839
111	1,7477	0,880	3,582
103 10 $\bar{3}$	} 1,6783	113,011	107,730
200	1,5738	3,882	} 15,170
112	1,5529	12,194	
201 20 $\bar{1}$	} 1,5236	25,946	25,800
004 †	1,4770	4,776	2,662
202 † 20 $\bar{2}$ †	} 1,3896	59,499	53,194
104 † 10 $\bar{4}$ †	} 1,3409	} 4,920	} 12,180
113		14,651	

† Ces raies sont fournies à titre indicatif et ne sont pas incluses dans le facteur R. Elles ont été mesurées sur le spectre du même échantillon pris sur un spectromètre permettant des valeurs plus élevées de l'angle de diffraction mais de moins bon pouvoir de résolution.

avec les valeurs suivantes des paramètres :

$$\left[\begin{array}{llll} 2Y \text{ en position } & \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0,38 \pm 0,001 \right) & \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \overline{0,38} \pm 0,001 \right) & B = 0,4 \pm 0,1 (\text{\AA})^2 \\ 1C \text{ en position } & (0 \ 0 \ 0) & & B = 1,1 \pm 0,1 (\text{\AA})^2 \\ 2\beta D \text{ en position } & \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0,619 \pm 0,002 \right) & \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \overline{0,619} \pm 0,002 \right) & B = 1,2 \pm 0,3 (\text{\AA})^2 \\ 2(1-\beta)D \text{ en position } & \left(0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right) & & B = 2,0 \pm 0,4 (\text{\AA})^2 \end{array} \right.$$

$$\beta = 0,89 \pm 0,01$$

Deux résultats sont particulièrement importants :

- la valeur du paramètre β est significativement différente de 1. Les atomes de deutérium vont donc se placer en position octaédrique avant même que les positions tétraédriques adjacentes soient totalement remplies. On trouve ici une analogie de comportement avec un certain nombre de dihydrides de terres rares pour lesquels l'hydrogène occupe les sites octaédriques de la maille C F C dès la composition $M H_{1,85}$ [57].
- pour le carbohydride comme pour le sous-carbure $Y_2 C$, les plans d'yttrium sont plus rapprochés lorsqu'un plan de carbone les sépare. Les distances interatomiques et les liaisons seront commentées ultérieurement. Les valeurs relatives des intensités observées et calculées sont regroupées pour chaque spectre dans les tableaux 12 et 13. Une représentation schématique de la structure est donnée sur la figure (17).

V - 1 - B - Structure de $Y_2 C D_3$

La description de la structure $Y_2 C H_3 (Y_2 C D_3)$ dans une maille hexagonale élémentaire n'est pas suffisante. Les raies supplémentaires observées sur les spectres de rayons X et la raie intense à $2\theta = 33^\circ 95$ sur le spectre de diffraction des neutrons, nous ont conduits à adopter une maille trois fois plus grande et de paramètres :

$$\begin{aligned} a' &= a_0 \sqrt{3} = 6,303 \text{\AA} \\ c' &= c_0 = 5,909 \text{\AA} \end{aligned}$$

Toutes les réflexions peuvent alors être interprétées et aucune condition d'extinction n'est imposée. La maille contient 6 atomes d'yttrium, 3 atomes de carbone, 9 atomes de deutérium. L'examen des différents groupes spatiaux possibles conduit à adopter le groupe $P \bar{3} 1 m$ qui offre pour les positions atomiques moins de conditions restrictives que $P \bar{3} m 1$. Par analogie avec l'étude précédente, nous avons placé les atomes dans les positions particulières ci-après, et défini un facteur β d'occupation des sites tétraédriques adjacents au plan lacunaire. Bien entendu, nous avons tenu compte de la composition effective du carbohydre soit $Y_2 C D_{2,7}$. Le tableau des positions atomiques est alors :

6 Y en 6 k	$\pm (x \ 0 \ z) \ (0 \ x \ z) \ (\bar{x} \ \bar{x} \ z)$	
2 C en 2 c	$(1/3 \ 2/3 \ 0) \ (2/3 \ 1/3 \ 0)$	
1 C en 1 a	$(0 \ 0 \ 0)$	
6 D en 6 k	$\pm (x' \ 0 \ z') \ (0 \ x' \ z') \ (\bar{x}' \ \bar{x}' \ z')$	sites tétraédriques
2 (2,7-2 β) D en 2 d	$(1/3 \ 2/3 \ 1/2) \ (2/3 \ 1/3 \ 1/2)$	} sites octaédriques
(2,7-2 β) D en 1 b	$(0 \ 0 \ 1/2)$	

Les affinements effectués sur ordinateur pour les positions des atomes d'yttrium (spectre de R X) et de deutérium sur les sites tétraédriques (spectre de diffraction de neutrons) donnent les valeurs suivantes des paramètres.

$$\begin{aligned}
 \beta &= 0,97 \pm 0,02 \\
 x &= \frac{x}{a} = 0,352 \pm 0,001 \\
 z &= \frac{z}{c} = 0,248 \pm 0,001 \\
 x' &= \frac{x'}{a} = 0,313 \pm 0,001 \\
 z' &= \frac{z'}{c} = 0,625 \pm 0,002
 \end{aligned}$$

Les facteurs d'agitation thermique pour les différentes positions sont :

$$\begin{aligned}
 B_Y &= 0,5 \pm 0,1 \text{ (Å)}^2 \\
 B_C \text{ (c) et (a)} &= 1,0 \pm 0,1 \text{ (Å)}^2 \\
 B_D \text{ (k)} &= 1,8 \pm 0,2 \text{ (Å)}^2 \\
 B_D \text{ (d) et (b)} &= 2,9 \pm 0,4 \text{ (Å)}^2
 \end{aligned}$$

Les intensités calculées et observées pour les spectres de rayons X et de diffraction des neutrons ont été reportées aux tableaux 14 et 15.

TABLEAU 14 - $Y_2CD_{2,7}$

Rayons X Intensités comparées

hkl	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{calc}(\text{\AA})$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
110 ¹⁷⁾	3,1530	3,1515	129,03	66,58
002 ¹⁷⁾	2,9557	2,9545	171,01	136,52
111 ¹⁷⁾	2,7830	2,7807	717,03	492,75
11 $\bar{1}$				
200	-	2,7293	9,88	0
102	-	2,5983	3,53	0
201	-	2,4777	0,001	0
112	2,1566	2,1554	135,97	130,94
11 $\bar{2}$				
210	-	2,0631	0,14	0
202	2,0052	2,0048	7,63	8,96
003	-	1,9697	0,008	0
211	1,9479	1,9478	18,89	20,77
21 $\bar{1}$				
103	-	1,8527	0,002	0
300	1,8184	1,8195	133,41	126,23
301	-	1,7389	0,77	0
212	-	1,6915	0,15	158,19
21 $\bar{2}$				
113	1,6704	1,6703	145,26	0
11 $\bar{3}$				
203	-	1,5972	0,005	0
220	1,5750	1,5757	14,04	15,94
302	1,5489	1,5493	122,83	124,63
221	1,5211	1,5225	92,97	107,94
22 $\bar{1}$				
310	-	1,5139	3,82	26,64
004	1,4764	1,4772	22,65	11,99
311	1,4664	1,4665	9,95	4,25
31 $\bar{1}$				
104	-	1,4259	0,47	0
213	1,4251	1,4247	6,21	22,04
21 $\bar{3}$				
222	1,3895	1,3904	25,67	0
22 $\bar{2}$				
400	-	1,3646	2,39	0
312	1,3482	1,3473	4,97	3,56
31 $\bar{2}$				
114	1,3381	1,3376	17,61	24,21
11 $\bar{4}$				
303	-	1,3365	0,002	0
401	-	1,3296	0	0
204	-	1,2992	1,63	0
320	1,2514	1,2523	3,95	5,62

TABLEAU 14 (suite₁)

hkl	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I _{calc.}	I _{obs.}
402	-	1,2389	3,35	
223	1,2302	1,2304	42,68	48,65
22 $\bar{3}$				
321	-	1,2251	2,08	
32 $\bar{1}$				
214	-	1,2011	0,05	3,87
21 $\bar{4}$				
313	1,2005	1,2003	4,82	
31 $\bar{3}$				
410	1,1907	1,1911	9,85	9,03
005	-	1,1818	0,10	0
411	1,1672	1,1677	64,82	64,06
41 $\bar{1}$				
105	-	1,1550	0,001	
322	-	1,1530	6,02	62,85
32 $\bar{2}$				
304	1,1468	1,1469	50,02	
403	1,1215	-	0,003	0
115	1,1055	1,1065	32,92	55,46
11 $\bar{5}$				
412	1,1055	1,1047	22,19	
41 $\bar{2}$				
500	1,0906	1,0917	3,17	3,42
205		1,0845	0,004	
224	1,0775	1,0777	7,80	5,01
22 $\bar{4}$				
501		1,0735	0,001	
314	1,0559	1,0573	2,28	2,91
31 $\bar{4}$				
323	1,0559	1,0568	1,35	
32 $\bar{3}$				
330	1,0498	1,0505	16,60	15,48
331	-	1,0343	0,10	0
33 $\bar{1}$				
420	-	1,0316	0,57	0
215	1,0185	1,0255	2,16	
21 $\bar{5}$				
502	1,0185	1,0240	5,45	64,59
413				
41 $\bar{3}$	1,0185	1,0193	45,36	
421				
42 $\bar{1}$	-	1,0162	9,49	
404				
305	-	1,0024	1,87	0
332	0,9893	0,9911	0,35	
33 $\bar{2}$				
006	0,9841	0,9848	5,41	2,9
510	-	0,9804	0,20	0

TABLEAU 14 (suite₂)

hkl	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I _{calc.}	I _{obs.}
422	-	0,9739	1,05	0
42 $\bar{2}$				
106	0,96853	0,9692	0,15	3,11
511		0,9672	5,59	
51 $\bar{1}$	0,9560	0,9552	4,03	1,82
324		0,9548	0,01	
32 $\bar{4}$	0,9453	0,9454	22,90	23,59
503				
225	0,9398	0,9400	9,74	7,82
22 $\bar{5}$				
116		0,9316	2,82	
11 $\bar{6}$				
315		0,9305	0,39	
31 $\bar{5}$				
512	0,9269	0,9273	12,03	15,75
51 $\bar{2}$				
414		0,9269	0,01	
41 $\bar{4}$		0,9264	0,72	
333		0,9138	8,81	18,75
33 $\bar{3}$		0,9098	13,16	
206	0,9113			
423				
42 $\bar{3}$				
600				

17): Raies non incluses dans le calcul du facteur R
(θ trop faible)

TABLEAU N°15-Y₂C D_{2,7}

NEUTRONS : Intensités en barns/maille

hkl	d obs / Å ³	I calc.	I obs.
001	5,9194	231,17	158,12
100	5,4600	0,14	4,16
101	4,0190	5,97	10,11
110	3,1527	27,72	17,16
002	2,9560	25,77	27,91
111	} 2,7828	475,04	} 431,85
11 $\bar{1}$		1,45	
200		-	
102	2,5721	6,07	7,81
201	2,4811	10,14	68,68
112	2,1566	1721,36	1722,62
11 $\bar{2}$			
210	2,0657	0,35	11,99
202	2,0080	17,34	63,87
003	1,9714	50,49	
211	} 1,9480	113,43	} 244,52
21 $\bar{1}$			
103	} 1,81858	2,83	} 1765,34
300		1795,16	
301		65,30	
212			
21 $\bar{2}$	-	20,82	} 903,31
113			
11 $\bar{3}$	1,6719	929,34	
203	-	2,65	0
220	-	6,00	0
302	1,5487	47,91	37,14
221	} 1,5211	150,19	} 163,56
22 $\bar{1}$			
310	-	1,03	

Les facteurs de confiance sont respectivement :

Rayons X $R = 0,087$ en admettant que pour les raies non observées,
l'intensité mesurée peut éventuellement être prise
égale à la moitié de la plus petite intensité
mesurable.

Neutrons $R = 0,079$

Ces résultats suggèrent les deux remarques suivantes :

1° Le facteur β prend une valeur voisine de la saturation ($\beta \neq 1$).
Dans la structure $Y_2 C D_3$ ($Y_2 C H_3$) les positions tétraédriques voisines
des plans lacunaires octaédriques sont donc quasi-totalement occupées. Les
atomes de deutérium supplémentaires se répartissent alors statistiquement
dans les positions octaédriques des lacunes de carbone. On retrouve ici
une analogie de comportement des carbohydrures avec les hydrures de
terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd) déjà étudiés [58] .

2° Alors que la transformation $Y_2 C \rightarrow Y_2 C H_2$ correspond à un glis-
sement sur eux-mêmes des plans métalliques compacts, les atomes d'yttrium
conservant à l'intérieur de ces plans leurs positions relatives, la trans-
formation $Y_2 C H_2 \rightarrow Y_2 C H_3$ se traduit par la distorsion de l'empilement
hexagonal dans le plan de base (voir fig. 18). On observe simultanément une
légère contraction du réseau et le renforcement des liaisons métalliques.
Des observations analogues ont été faites quant au rôle du carbone dans
 $Y C_{1-x}$ [27] et de l'hydrogène dans les hydrures de terres rares [58][59] .

V - 1 - C - Distances interatomiques et liaisons

Les distances interatomiques calculées pour $Y_2 C D_2$ et
 $Y_2 C D_3$ sont reportées sur le tableau 16. Pour avoir une idée de la
force des liaisons, nous avons calculé les nombres $n = \frac{v}{N}$ (v = valence
de l'élément, N nombre de coordination) selon la formule semi-quantitative
de PAULING [39] .

$$D(n) = D(1) - 0,6 \log_{10} n$$

$D(n)$ est la distance interatomique donnée par la structure ;

$D(1)$ est la distance interatomique correspondant à 1 liaison isolée.

Nous avons supposé réalisée l'approximation des sphères dures : soit $D_{AB}(1) = R_A(1) + R_B(1)$ où $R_A(1)$ et $R_B(1)$ sont respectivement les rayons des atomes A et B pour 1 liaison isolée.

$$\begin{aligned} \text{Nous avons pris : } R_Y(1) &= 1,618 \text{ \AA} \text{ selon [29]} \\ R_C(1) &= 0,772 \text{ \AA} \\ R_{\text{moyen}}(1) &= 0,30 \text{ \AA} \text{ selon PAULING [39]} \end{aligned}$$

LALLEMENT [27] signale le renforcement des liaisons métalliques par le carbone dans le sous-carbure Y_2C . Lorsque le feuillet octaédrique intermédiaire est rempli, le nombre n pour la liaison $Y - Y$ ($n=0,53$) est nettement supérieur à la valeur $n=0,08$ calculée lorsque le feuillet des sites octaédriques est vide. L'introduction d'atomes d'hydrogène dans cet espace renforce la liaison des atomes d'yttrium situés de part et d'autre :
- sensiblement lorsque l'hydrogène se fixe essentiellement dans les sites tétraédriques : $n = 0,132$ dans Y_2C .

- plus énergiquement au cours du remplissage ultérieur du feuillet octaédrique : $n = 0,342$
 $n = 0,160$ } dans Y_2CD_3 .

Ceci se traduit d'ailleurs par une évolution des distances des plans compacts d'yttrium. Le schéma de la figure (17) met en évidence, tout d'abord la contraction importante des distances inter-réticulaires introduites par le carbone dans Y_2C , puis l'évolution de ces distances qui se rapprochent dans le composé le plus deutérié des valeurs observées pour un carbure YC_{1-x} désordonné.

Les liaisons $Y - Y$ sont asymétriques, essentiellement dans Y_2CD_3 ($0,098 \leq n \leq 0,40$) où, exceptionnellement, la dissymétrie apparaît même à l'intérieur des plans métalliques compacts ($0,098 \leq n \leq 0,385$).

Les liaisons $C - D$ et $C - C$ sont toujours très faibles. Par contre, les liaisons $Y - D$ ne sont pas négligeables ($0,26$; $0,29$ pour les atomes de deutérium en positions tétraédriques) et interviennent au même titre que les liaisons $Y - C$ dans l'énergie de cohésion de la maille. Nous observons d'ailleurs une décroissance dans les liaisons $Y - C$

lorsque le carbodeutérure s'enrichit en deutérium.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Liaison Y - C dans } Y_2 C & n = 0,70 \\
 \text{" Y - C dans } Y_2 C D_2 & n = 0,57 \\
 \text{" Y - C dans } Y_2 C D_3 & n_1 = 0,620 \\
 & n_2 = 0,356 \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_1 \\ n_2 \end{array}} \right\} n_{\text{pondéré}} = 0,44
 \end{array}$$

Signalons enfin que les distances Y - D observées sont voisines des distances Y - H données dans les hydrures d'yttrium pour les positions homologues.

Dans YH_2 : H en position tétraédrique Y - H = 2,252 Å
 Dans YH_3 : H en position octaédrique Y - H = 2,692 Å

La structure du carbodeutérure $Y_2 CD_2$, telle que nous venons de l'établir, nous a servi de modèle pour l'étude des positions atomiques dans les composés hexagonaux $Y_2 SH_y$ et $Ti_2 NH_y$. Pour chacune de ces phases nous ne disposons que des spectres de Rayons X. Nous situerons donc les atomes d'hydrogène dans le réseau, par analogie avec le modèle précédent. Considérant le nombre relativement restreint de raies utiles pour chaque spectre nous n'avons procédé qu'à des affinements simples des structures en faisant intervenir les seuls paramètres de position des atomes de métal et de métalloïde (N ou S).

V - 2 - STRUCTURE DU SULFOHYDRURE D'YTTRIUM HEXAGONAL

Le meilleur spectre de rayons X utilisé pour l'étude de la phase hexagonale $Y_2 SH_y$ a été obtenu à partir du sulfure $YS_{0,75}$. Cette phase, de paramètres $a = 3,78 \text{ Å}$ $c = 6,21 \text{ Å}$ est alors formée (cf. tableau 7) en présence de sulfohydrure C F C et d'oxysulfure $Y_2 O_2 S$, dont certaines raies viennent perturber les raies de $Y_2 SH_y$ et rendent les mesures d'intensités délicates. Les spectres observés sont clairement du type $Y_2 CD_2$ et non pas $Y_2 CD_3$. Nous pouvons donc choisir le groupe spatial $P\bar{3}m1$, et par analogie, envisager les deux distributions possibles suivantes des atomes de soufre, pour les mêmes positions des atomes d'yttrium.

Soit :

	2 Y en position 2 d	(1/3 2/3 z)	(2/3 1/3 $\bar{z}$)
hypothèse A	1 S en position 1 a	(0 0 0)	
hypothèse B	1/2S en position 1 a	(0 0 0)	
	1/2S en position 1 b	(0 0 1/2)	

L'hypothèse A correspond à une disposition ordonnée des soufres et B à une répartition statistique de ces atomes sur les sites octaédriques de la maille.

Dans le cas présent, bien que le facteur de diffusion atomique du soufre ne soit plus négligeable devant celui de l'yttrium, les raies $00l = 2n + 1$ et $hhl = 2n + 1$ sont difficilement discernables. Pour plus de sureté nous n'avons fait de choix entre les deux types de répartition précédents qu'après calcul des facteurs de confiance R pour l'une et l'autre de ces hypothèses, sachant qu'une valeur $z \neq 1/4$ ne peut être admise pour l'hypothèse B (se référer à l'étude de Y_2CD_2).

Comme il se doit, les facteurs R pour $z = 1/4$ sont mauvais dans les deux cas $R_A = 24,2\%$ $R_B = 23\%$, et de même que pour Y_2CD_2 , la variation du paramètre z autour de cette valeur particulière conduit à une amélioration notable du facteur R. Nous avons donc été amenés à résoudre la structure pour la disposition ordonnée A. L'affinement sur le paramètre z converge à $z = 0,272$; la valeur correspondante de R égale à 0,155 est acceptable compte tenu du nombre de raies mesurables dont nous disposions.

Les positions des atomes d'yttrium et de soufre sont alors les suivantes ;

2 Y en 2 d	(1/3 2/3 0,272)	(2/3 1/3 $\overline{0,272}$)
1 S en 1 a	(0 0 0)	

Les valeurs comparées des intensités sont données sur le tableau 17.

Par analogie avec le carbodéutérure Y_2CD_2 , nous supposons que les atomes d'hydrogène occupent préférentiellement les sites tétraédriques de la maille, puis, avant saturation de ces derniers, se

TABLEAU N° 17 - $Y_2 SH_y$

Intensités calculées et observées

hkl	d obs / $\text{\AA}$	d cal / $\text{\AA}$	I calc .	I obs .
100 *	3,2694	3,273	90,78	41,70
002 *	3,0982	3,1050	147,70	111,10
101 *	2,8859	2,8958	990,10	722,12
102	2,2521	2,2528	303,05	236,08
003	2,0703	2,0700	28,29	15,00
110	1,8911	1,8900	246,45	295,51
111	-	1,8081	# O	O
103	1,7483	1,7495	174,28	170,31
200	x	1,6368	x	x
112	1,6148	1,6144	132,93	156,09
201	x	1,5827	x	x
004	x	1,5525	x	x
202	1,4461	1,4479	69,31	85,15
113	} 1,3964	1,3957	41,92	} 74,05
104		1,4027	34,55	
005	x	1,2420	x	x
210	x	1,2373	x	x
211	x	1,2134	x	x
114	x	1,1996	x	x
105	1,1608	1,1612	48,20	47,77
212	1,1494	1,1484	67,19	72,55

X Raies non mesurables par convolution avec les raies de $YS_{1-x} H_y$ cfc et $Y_2 O_2 S$.

* Raies non incluses dans le facteur R : 2θ trop faible.

répartissent sur les positions octaédriques vacantes.

Contrairement à $Y_2 C D_2$, le déplacement des atomes d'yttrium s'effectue vers les plans lacunaires. Ainsi, la distance $Y - S$ dans le sulfohydruure, $2,76 \text{ \AA}$, est comparable à la valeur calculée dans le sulfure $C F C$ soit $2,72 \text{ \AA}$. Les liaisons $Y - S$ sont donc de même nature et les nombres n (définis au chapitre V - 1 - C) sont voisins ($n = 0,68$ pour $Y_2 S H_Y$, $n = 0,78$ pour $Y S_{0,75}$). Pour les atomes d'hydrogène situés en positions tétraédriques, la distance $Y - H$ est de $2,26 \text{ \AA}$ comparable à la distance homologue calculée dans $Y_2 C H_Y$. $2,26 \text{ \AA}$ caractérise donc la distance $Y - H$ pour un atome d'hydrogène de coordinance 4 dans les composés hydrurés $Y_2 X H_Y$. Rappelons que pour la même coordinance, la distance $Y - H = 2,252 \text{ \AA}$ est relevée dans le dihydruure $C F C, Y H_2$.

V - 3 - STRUCTURE DU NITROHYDRURE DE TITANE

L'hydruration du sous-nitruure $Ti_2 N (\beta)$ conduit (cf. chap. II - 7) à la formation d'un nitrohydruure $Ti_2 N H_Y$ de structure hexagonale. La position des atomes de titane et d'azote peut être discutée à partir du spectre de rayons X obtenu sur le composé $Ti_2 N H_{1,65}$ dont la maille hexagonale élémentaire a pour paramètres $a = 3,044_6 \text{ \AA}$ $c = 5,014_1 \text{ \AA}$.

Malgré l'absence de raies de surstructure et par analogie avec les études précédentes nous avons choisi le groupe $P \bar{3} m 1$ qui nous permet d'envisager les deux répartitions possibles habituelles des atomes d'azote pour les mêmes positions des atomes de titane.

Soit le tableau :

2 Ti en position	2 d	(1/3	2/3	z)	(2/3	1/3	$\bar{z}$)
1 S en position	1 a	(0	0	0)	<u>Hypothèse A</u>		
1/2 S en position	1 a	(0	0	0)	<u>Hypothèse B</u>		
1/2 S en position	1 b	(0	0	1/2)			

Ici encore l'hypothèse A correspond à une répartition ordonnée des atomes d'azote et B à une distribution statistique de ces atomes sur les deux sites octaédriques. Les facteurs de confiance,

calculés pour la position $z = 1/4$ sont corrects dans les deux cas :
 $R_A = 0,0794$ $R_B = 0,0798$ et se détériorent pour toute variation du paramètre z autour de cette valeur. Malheureusement, les valeurs R_A et R_B ne sont pas significativement différentes, et, dans le cas où elles ne sont pas nulles (hyp. A), les intensités calculées des raies de surstructure du type $00l = 2n + 1$ et $hhl = 2n + 1$ (surtout 003 et 111) sont très inférieures à l'intensité de la plus faible raie visible du spectre (cf. tableau 18). Ce procédé de résolution des structures ne permet pas de faire un choix entre les deux types de distribution et donc, de préciser les positions des atomes d'azote. Toutefois, les observations suivantes permettent de conclure. La structure du sous-nitrure $Ti_2N(\beta)$ du type anti-rutile donne une disposition ordonnée des atomes d'azote, mais qui correspondrait à une occupation égale de tous les plans octaédriques. La réaction d'hydruration, réversible, ayant lieu à $400^\circ C$, il est difficile d'imaginer à cette température, une diffusion réversible des atomes d'azote à travers les plans denses de titane. Par contre, l'examen des spectres montre clairement que, dans chaque plan de sites octaédriques, l'ordre des atomes d'azote associé à la structure du type anti-rutile disparaît. Cette disposition ordonnée correspondrait, pour un empilement hexagonal compact des atomes de titane, à une maille orthorhombique de type $CaCl_2$ et de paramètres.

$$\begin{aligned} a_1 &= a_{hex} \sqrt{3} = 5,273 \text{ \AA} \\ b_1 &= c_{hex} = 5,014 \text{ \AA} \\ c_1 &= a_{hex} = 3,045 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les intensités calculées des raies de surstructure liées aux seules positions des atomes d'azote, comparées aux raies de la maille primitive hexagonale pour des angles de diffraction peu élevés, ne sont pas négligeables. Par exemple :

Pour $2\theta = 24,48^\circ$	I (110)	orthorh.	$\frac{1}{3}$	I (100)	hexa
Pour $2\theta = 34,44^\circ$	I (011)	orthorh.	$\frac{1}{9}$	I (100)	hexa

Or aucune raie de surstructure n'est observée expérimentalement.

Les atomes d'azote se répartissent donc de manière aléatoire dans les plans de sites octaédriques du réseau hexagonal compact.

TABLEAU N° 18 Ti_2NHy
Intensités calculées et observées
Hypothèse A Hypothèse B

hkl	d obs $\left[\frac{a}{\text{\AA}} \right]$	d cal $\left[\frac{a}{\text{\AA}} \right]$	I obs.	I calc.	I obs.	I calc.
100 *	2,6362	2,6367	119,75	175,25	109,72	175,25
002 *	2,5044	2,5070	184,15	292,74	168,73	292,74
101 *	2,3346	2,3337	> 990	1470,69	> 976	1433,70
102	1,8168	1,8169	280,49	320,38	277,42	320,38
003	-	1,6714	0	1,44	0	0
110	1,5220	1,5223	261,65	262,51	258,78	262,51
111	-	1,4566	0	4,83	0	0
103	1,4112	1,4116	226,90	238,65	224,42	234,45
200	1,3183	1,3169	28,26	18,19	27,95	18,19
112	1,3008	1,3012	179,81	180,87	177,84	180,87
201	1,2750	1,2754	182,32	162,24	180,32	159,62
004	1,2535	1,2534	39,77	40,90	39,33	40,90
202	1,1665	1,669	71,59	58,46	70,80	58,46
104	1,1322	1,1321	30,35	22,09	30,02	22,09
113	-	1,1255		1,70		0
203	1,0350	1,0351	90,01	87,50	89,02	86,19
005	-	1,0028		0,20		0
210	0,9963	0,9966	16,75	16,65	16,56	16,65
211	0,9770	0,9774	154,90	161,59	153,20	159,18
114	0,9676	0,9677	144,85	129,43	143,26	129,43
R = 0,0794				R = 0,0798		

* Raies non incluses dans le calcul du facteur R : 2θ trop faible

Par conséquent, nous pouvons décrire la structure du composé $Ti_2 N H_y$ dans le groupe spatial $P 6_3 /mmc$ pour le tableau des positions atomiques suivant (cf. tableau des intensités comparées n° 18).

$$\begin{bmatrix} 2 Ti & \text{en } 2 d & (1/3 & 2/3 & 3/4) & (2/3 & 1/3 & \overline{1/4}) \\ 1/2 N & \text{en } 2 a & (0 & 0 & 0) & (0 & 0 & 1/2) \end{bmatrix}$$

Par analogie avec les positions occupées par les atomes d'hydrogène dans les composés précédemment étudiés, nous pouvons admettre que ces atomes se fixent à la fois dans les sites octaédriques initialement lacunaires et, préférentiellement, dans les sites tétraédriques qui les entourent.

Cette description montre bien, ainsi que nous l'avions suggéré au chap. II, que le composé hydruré $Ti_2 N H_y$ est davantage à rapprocher d'une phase $Ti N_{0,5}$ de type $Ti (\alpha)$, l'hydrogène ayant pour rôle d'accroître le domaine de solubilité de $Ti N$ dans $Ti (\alpha)$. Les distances interatomiques ont déjà fait l'objet d'une discussion au chapitre II.

V - 4 - CONCLUSION

Mis à part le composé $Ti_2 N H_y$ dont nous venons de signaler le caractère particulier, les études cristallographiques précédentes mettent en évidence l'existence d'une phase hydrurée hexagonale $M_2 X H_y$ correspondant à un ordre à longue distance des atomes du métalloïde X. La distribution ordonnée de ces atomes peut être décrite dans la maille hexagonale par l'alternance $X - \boxed{X} - X - \boxed{X} - X$ ($\boxed{X}$ = lacune de métalloïde X) sur les plans de sites octaédriques. Ceci met en évidence le rôle de l'hydrogène dans la formation des composés ternaires hexagonaux.

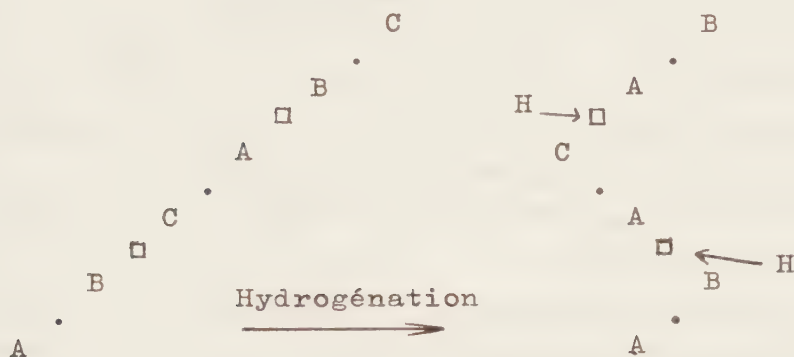
- Favoriser la mise en ordre des atomes de métalloïde selon la séquence précédente.
- Associer, par glissement des plans compacts, cette distribution ordonnée à une séquence hexagonale d'empilement des atomes de métal.

En fonction de cet ordre, les atomes d'hydrogène vont se fixer préférentiellement dans les positions tétraédriques adjacentes aux

plans lacunaires. Mais dans ces plans, les espaces octaédriques vont commencer à se peupler avant le remplissage complet des sites tétraédriques. Lorsque la teneur en hydrogène augmente, les sites tétraédriques achèvent de se remplir et les atomes d'hydrogène supplémentaires se répartissent sur les positions octaédriques. Il se forme donc localement, au voisinage du feuillet de sites octaédriques vide en métalloïde X une distribution des atomes d'hydrogène identique à celle observée dans les hydrures MH_3 hexagonaux. Ces résultats sont donc en accord avec l'étude de R.M.N. qui fait l'objet du chapitre précédent.

En résumé, les composés ternaires hexagonaux existent pour une composition voisine de $\frac{Y}{M} = 0,5$ et présentent une structure ordonnée qui peut être représentée le long de l'axe C par la séquence suivante : M - X - M - Hydrogène - M - X - M - Hydrogène, la distribution des atomes d'hydrogène s'effectuant, entre les feuillets métalliques, selon le mécanisme décrit ci-dessus.

Cette transformation correspond en fait à une faute d'empilement simple ou intrinsèque dans la séquence C F C. La faute d'empilement double ou extrinsèque, représentée par la séquence (...cchchcc...), figurée ci-dessous, apparaît moins logique donc moins probable.



Ces modifications, appliquées aux carbures de thorium de structure C F C suffisamment lacunaires, permettent de comprendre les phénomènes suivants :

- Les spectres de rayons X, pour $\text{Th C}_{0,8}\text{H}_y$ et $\text{Th C}_{0,65}\text{H}_y$ préparés à 400°C , bons aux faibles teneurs en hydrogène, deviennent rapidement mauvais lorsque la concentration augmente et donnent à saturation, une séquence de raies du type hexagonal compact.
- A 800°C , il y a formation des phases ordonnées à grandes mailles du type $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_y$.

VI - 1 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE GENERALE

Cette étude concerne essentiellement le premier phénomène.

L'évolution de la qualité des spectres de rayons X des carbohydrides de thorium C F C peut être attribuée à la présence d'un nombre croissant de défauts de structure. Une manière simple d'introduire ces défauts est d'envisager la formation de fautes d'empilement sur les plans (111) de la maille C F C.

En effet, aux rayons X, ces défauts sont mis en évidence sur des spectres de poudre par l'élargissement des raies de diffraction ($h\ k\ l$) et leur déplacement par rapport à la position correcte d'une séquence C F C. Pour des fautes d'empilement simples, la direction de ces déplacements doit être conforme à la théorie de PATERSON [60]. En outre, pour une structure C F C, et à partir des hypothèses suivantes :

- faible taux de fautes d'empilement,
- répartition aléatoire de ces fautes dans l'échantillon,
- fautes d'empilement ayant lieu sur un seul type de plans (111).

le taux de ces défauts peut être évalué, conformément aux résultats de WARREN [61], en fonction du déplacement des pics de diffraction, à condition toutefois de pouvoir déterminer avec une grande précision leur position ($\Delta 2\theta \sim 0,01^\circ$) ; (ce qui implique un élargissement peu important de la raie).

La présence des fautes d'empilement dans le réseau C F C des carbures Th C_{0,8}H_y et "Th C_{0,65}H_y" obtenus à 400°C peut donc être caractérisée par les spectres de rayons X. Ces défauts doivent alors nous amener, conformément au mécanisme précisé ci-dessus, à envisager l'existence de plans de sites octaédriques totalement ou presque totalement lacunaires. Or, pour les taux de lacunes considérés, (20 % dans Th C_{0,8}), le calcul statistique montre (voir le détail du calcul en annexe) que la probabilité d'existence naturelle de plans de sites octaédriques vides est extrêmement faible ($p = e^{-3,2 \cdot 10^8}$ pour 20 % de lacunes).

Par conséquent, l'étude des positions des pics de diffraction X peut nous conduire, par le biais des fautes d'empilement, à mettre en évidence, dans le réseau d'un carbure de thorium suffisamment sous-stoéchiométrique, l'association des lacunes selon des plans de sites octaédriques de la structure.

En fait, il est logique de supposer, même si une telle association a lieu, qu'une partie des lacunes reste disposée au hasard sur le réseau des sites octaédriques. La proportion des plans totalement vides est donc probablement encore assez faible (certainement $\ll 1$ plan sur 5 pour 20 % lacunes) et par conséquent nous pouvons envisager sans

invraisemblance une répartition aléatoire de ces plans. De cette façon, les hypothèses de WARREN peuvent être réalisées pour $\text{Th C}_{0,8}\text{H}_y$ et " $\text{Th C}_{0,65}\text{H}_y$ " préparés à 400°C, température à laquelle la distribution des atomes de carbone est conservée au cours de l'hydruration.

Nous considérerons tout d'abord le cas des faibles taux ($\sim 1/100$) de fautes d'empilement (théorie de WARREN) qui correspond à des raies de diffraction X peu élargies. Nous avons donc choisi des carbures dans un domaine de composition où les spectres de rayons X sont très bien définis, c'est-à-dire pour des teneurs en hydrogène faibles et moyennes.

Cependant, avec les spectres dont nous disposons, nous n'avons pu déterminer les positions des premières raies avec une précision supérieure à $\Delta \theta \sim 0,02^\circ$, donc trop faible pour une étude quantitative. Nous nous attacherons davantage à mettre en évidence l'existence systématique des fautes d'empilement plutôt qu'à en évaluer quantitativement la probabilité de présence.

Selon WARREN [62], en supposant la distance inter-réticulaire $d_{(111)}$ inchangée par la présence d'une faute d'empilement, le déplacement des pics de diffraction X s'exprime en fonction des probabilités α' et α'' de présence de fautes simples et doubles par une relation du type :

$$(\Delta 2 \theta)_{hkl} = - \frac{360}{\pi} G_{hkl} (\alpha' - \alpha'') \quad (1)$$

les valeurs de G_{hkl} étant données par des tables : [63].

Cette relation ne peut, dans le cas présent, être appliquée directement, puisque la position des raies évolue par modification du paramètre de maille, au cours de l'hydruration. Une remarque de WAGNER et HELION [64] permet néanmoins de matérialiser la présence des fautes d'empilement.

Exprimée en variation de paramètre, la relation (1) s'écrit :

$$(\Delta a)_{hkl} = a_0 G_{hkl} (\alpha' - \alpha'') \quad (2)$$

où a_0 est la valeur réelle extrapolée du paramètre de maille. Pour un échantillon de structure correcte, l'erreur systématique sur les positions des raies (h k l) étant essentiellement des erreurs dues à l'absorption, la fonction d'extrapolation donnant la meilleure linéarité pour des angles faibles est la fonction de NELSON - RILEY $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$. Pour un empilement dépourvu de défaut, le paramètre de maille a'_{hkl} évoluerait donc selon la relation linéaire :

$$a'_{hkl} = a_0 + m f(\theta_{hkl}) \quad (3)$$

sachant que $(\Delta a)_{hkl} = a_{hkl} - a'_{hkl}$ (a_{hkl} paramètre mesuré), les équations (2) et (3) conduisent à

$$a_{hkl} - m f(\theta) - a_0 = a_0 G_{hkl} (\alpha' - \alpha'')$$

Les remarques suivantes sur les valeurs théoriques de G_{hkl} permettent de placer correctement la droite d'extrapolation. Soit :

$G_{111} \simeq -\frac{1}{2} G_{200}$ $G_{222} \simeq -\frac{1}{2} G_{400}$. La droite passera donc par les points :

$$a_1 \simeq \frac{1}{3} \cdot (2a_{111} + a_{200}); f_1(\theta) \simeq \frac{1}{3} (2f(\theta_{111}) + f(\theta_{200}))$$

$$a_2 \simeq \frac{1}{3} \cdot (2a_{222} + a_{400}); f_2(\theta) \simeq \frac{1}{3} (2f(\theta_{222}) + f(\theta_{400}))$$

Sous réserve d'un taux de fautes simples α' nettement supérieur au taux de fautes doubles α'' , ce qui est probablement le cas dans notre schéma de création de défauts, la présence de fautes d'empilement est mise en évidence par une variation $(\Delta a)_{hkl}$ dans le sens correct correspondant au déplacement des raies. Nous avons représenté figure (21) quelques résultats obtenus sur les carbohydrures $\text{Th C}_{0,65}^{\text{H}_y}$, $\text{Th C}_{0,8}^{\text{H}_y}$, $\text{Th C}_{0,9}^{\text{H}_y}$ et sur les carbures $\text{Th C}_{0,8}$ et $\text{Th C}_{0,9}$, les spectres de rayons X étant toujours très bien définis. Alors que les déviations pour les carbures ou pour les carbohydrures peu déficitaires en carbone ($\text{Th C}_{0,9}^{\text{H}_y}$) sont inexistantes ou non significatives, nous avons remarqué des déviations cohérentes

et systématiques pour les carbures $\text{Th C}_{0,8} \text{H}_y$ et $\text{Th C}_{0,65} \text{H}_y$.
Prise sur un nombre de spectres suffisant, la déviation moyenne observée sur les deux premières raies pour lesquelles les mesures de θ sont les plus précises (erreur minimale due à la convolution $\propto \alpha_1 \alpha_2$) :

$\delta a = (a_{200} - a'_{200}) - (a_{111} - a'_{111})$ est de l'ordre de 4 à 5 10^{-3} Å ce qui n'est pas très éloigné des valeurs couramment observées dans les métaux écrouis.

Par conséquent, pour des teneurs en hydrogène faibles et moyennes, l'hydrogénation a pour effet d'introduire des fautes d'empilement dans la structure initialement correcte du carbure. Ainsi, nous pouvons admettre que dans les carbures de thorium sous-stoéchiométriques, lorsque le taux de lacunes de carbone est important (ici 20 % et 30 %), les lacunes ne sont plus indépendantes et ont tendance à s'associer en plans octaédriques totalement ou fortement lacunaires, distribués de façon aléatoire le long d'un axe $[111]$ de la maille C F C. Au cours de l'hydrogénation à 400°C, la séquence d'empilement des plans métalliques se modifie au voisinage de ces feuillets vides ce qui crée des fautes dans l'empilement des plans (111) de la maille. Pour des probabilités de fautes faibles, ceci se traduit de façon classique par un élargissement faible et symétrique (au 1^{er} ordre) des raies de diffraction X et leur déplacement conformément à la théorie de PATERSON.

Cette description du phénomène permet de suivre l'évolution des spectres au cours de l'hydrogénation. Lorsque la teneur en hydrogène augmente, les spectres deviennent mauvais et les raies de diffraction X s'élargissent considérablement. En outre, pour une concentration voisine de la saturation, (ici $\text{Th C}_{0,86} \text{H}_{0,9}$) nous avons observé une structure de type hexagonal.

Cette modification des spectres peut être expliquée, conformément à l'étude générale de JOHNSON [20], en admettant la formation d'un grand nombre de fautes d'empilement. Pour plus de clarté, nous décrirons la maille C F C d'axes a_1, a_2, a_3 avec les indices h, k, l , en axes et indices hexagonaux selon la notation de WARREN et WAREKOIS [21]

$$\begin{cases} A_1 = -\frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + 0 \\ A_2 = 0 - \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} \\ A_3 = a_1 + a_2 + a_3 \end{cases} \quad \begin{cases} H = -h/2 + k/2 + 0 \\ K = 0 - k/2 + l/2 \\ L = h + k + l \end{cases}$$

Notons que les indices H, K, L provenant des indices C F C (h, k, l), vérifient la condition - H + K + L = 3 N caractéristique d'une maille primitive rhomboédrique.

Le calcul [20] montre alors que les raies telles que H - K = 3 n ne sont ni déplacées ni élargies par les fautes d'empilement. Par contre les raies H - K = 3 n + 1 sont déplacées, pour des fautes d'empilement simples dans la direction conforme à la théorie de PATERSON, et pour des taux de fautes élevés, de l'ordre de 50 %, la position de la raie, très élargie, est voisine de la position théorique de réflexion d'un réseau hexagonal compact. Les correspondances en positions, profils et intensités, sont visibles sur le tableau (19). Nous avons noté H' K' L' les indices de la maille hexagonale compacte correspondante de paramètre a = 3,80 Å c = 6,24 Å. Remarquons à ce propos, que les raies de l'hexagonal compact (100) et (102) ne provenant d'aucune raie C F C sont faibles et diffuses. Leur présence est néanmoins logique, puisque à partir d'un certain taux de fautes d'empilement les translations 1/3, 2/3 selon A₃ caractéristiques de la maille rhomboédrique ont en grande partie disparu.

En résumé, une interprétation des spectres obtenus est possible à partir de la théorie des fautes d'empilement.

A 400°C, pour des teneurs en hydrogène peu élevées, ces défauts ne peuvent se produire qu'au voisinage de plans de sites octaédriques totalement lacunaires et sont, par conséquent peu nombreux. Seul le déplacement des pics de diffraction X est alors perceptible. Lorsque la concentration en hydrogène augmente, de nouveaux glissements ont lieu au niveau de plans de sites octaédriques suffisamment lacunaires. Il en résulte une augmentation du nombre des défauts de structure, d'autant plus importante que le composé est plus hydruré, ce qui se traduit par un élargissement et un déplacement notables des pics de diffraction. Au voisinage de la saturation le nombre de ces défauts est tel que la séquence d'empilement qui en résulte peut être assimilée à une séquence hexagonale.

TABLEAU N° 19

Evolution du spectre CFC $\rightarrow$ hexagonal pour $\text{Th C}_{0,86} \text{H}_{0,9}$

h. k. l.	H.K.L.	H' K' L' . h c p	I obs .	H - K
111	{ 003 101	100	Faible	-
		002	forte fine	3n non déplacée
	{ 101 011	101	Très forte large . Con- volution de 2 raies appa- rente	3 n + 1
		011		3 n - 1
200	012			
220	{ 110 104	110	Forte fine	3 n non déplacée
				3 n + 1
	{ 103 013	103	moyenne large convolution de 2 raies appa- rente	3 n - 1
		013		
311	{ 015 113	112	Forte	3 n non déplacée
				3 n + 1
	{ 021 201	021	Moyenne	
		201		
	202			3 n - 1
222	006	004	Faible	3 n non déplacée

La phase carbohydruure ainsi formée, dont les mesures thermodynamiques confirment l'existence, est donc directement issue de la phase C F C initiale par simples glissements des plans compacts de thorium.

Cette interprétation justifie la différence de comportement entre les carbures très lacunaires et peu lacunaires (une association des lacunes en plans de sites octaédriques est d'autant plus difficile à imaginer que ces lacunes sont moins nombreuses).

Notons enfin que la description précédente n'a de sens que si l'on admet une répartition aléatoire des feuilletts vides de sites octaédriques. Pour une répartition ordonnée de ces plans, la reproduction périodique du motif correspond à une structure à grande maille. C'est essentiellement ce qui se passe pour $\text{Th C}_{0,65}$ traité sous hydrogène à 800°C, le premier rôle de l'hydrogène consiste à favoriser l'association des lacunes en plans octaédriques répartis selon une séquence ordonnée. Une description analogue est probable pour $\text{Pu}_3\text{C}_2\text{H}_y$ à partir d'une disposition ordonnée des plans lacunaires dans le carbure Pu_3C_2 .

VI - 2 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_y$

A partir de ces hypothèses, la structure du carbohydruure $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_{1,65}$ doit pouvoir être interprétée dans les axes hexagonaux définis précédemment. Sur les axes A_1 , A_2 le paramètre doit être voisin de la valeur observée pour une maille initiale C F C, soit 3,75 Å. Il suffit alors de déterminer sur l'axe A_3 , le paramètre c correspondant à la période du motif ordonné. En effet, nous avons trouvé une interprétation excellente de nos spectres de poudre dans une maille hexagonale de paramètres :

$$a_H = 3,77 \pm 0,01 \text{ Å} \quad c_H = 27,95 \pm 0,2 \text{ Å} \quad \frac{c_H}{a_H} = 7,41$$

Dans ce système d'axes, la loi d'extinction systématique - H + K + L ≠ 3 N nous laisse le choix parmi tous les groupes spatiaux rhomboédriques soit R_3 , $R_{\bar{3}}$, R_{32} , R_{3m} et $R_{\bar{3}m}$. La maille élémentaire rhomboédrique, trois fois moins grande a pour paramètres :

$$a_{rh.} = 9,57 \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$\alpha = 11^\circ 19' \pm 3'$$

Nous n'avons pas effectué d'affinement de ces positions.

La comparaison des intensités observées sur le spectre de poudre et des intensités calculées en tenant compte des seules positions thorium donne un accord très acceptable (voir tableau 20). Nous avons représenté la maille des atomes de thorium sur la figure (22).

La description de cette structure appelle les remarques suivantes :

1° La disposition ordonnée des atomes de carbone que nous avons adoptée est justifiée par nos hypothèses de départ sur la création de défauts d'empilement. Cette disposition rend bien compte de la structure du carbohydruure, mais les rayons X ne peuvent en donner confirmation. En effet, la raie de surstructure la plus intense est la raie 003 qui, malgré un angle de diffraction très petit ($\theta = 4^\circ 7$) est trop faible pour être détectée : $\frac{I_{003}}{I_{101}} \sim 7.10^{-3}$.

2° Le processus de formation de la structure ordonnée est semblable à celui des polytypes ZnS [44], c'est-à-dire répétition périodique le long de l'axe A_3 d'un glissement de plans. Ici, la période est celle d'existence de feuillets octaédriques lacunaires en carbone ; $p = 3$.

Soit :

A B C	A B C	A B C	A
	↓		
	B C A	B C A	B
		↓	
		C A B	A

donc A B C B C A C A B A ou (h c h h c h h c h) et un degré d'hexagonalité de 66,7 %.

3° Les conclusions du chap. V nous autorisent à placer en majorité les atomes d'hydrogène dans les positions tétraédriques adjacentes aux feuillets octaédriques vides de carbone. La formule théorique du carbohydruure serait alors $Th_3 C_2 H_2$ comparable à la composition $Th_3 C_2 H_{1,65}$ observée.

TABLEAU 20 $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_{1,65}$

Rayons X Intensités comparées

hkl	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
003	-	9,3170	-	0
006	-	4,6580	-	0
101	3,2349	3,2429	f	16,11
012	-	3,1793	tf	6,89
009	3,0867	3,1057	FF ¹⁶⁾	26,11
104	2,9519	2,9579	F	53,87
019	2,8137	2,8193	F	51,67
107	2,5231	2,5276	tf	5,52
018	2,3855	2,3794	m	12,43
0012	-	2,3292	-	0
10.10	2,1233	2,1216	tf	10,92
01.11	2,0053	2,0053	tf	4,53
110	1,8900	1,8850	FF ¹⁶⁾	48,11
00.15	-	1,8634	-	0
113	-	1,8476	-	0
10.13	1,7957	1,7957	F	32,46
116	-	1,7474	-	0
01.14	1,7024	1,7033	m	30,04
021	1,6155	1,6297	FF ¹⁶⁾	7,90
202		1,6214		3,36
119		1,6114		78,86
119				
024	1,5951	1,5897	m	27,83
205	1,5709	1,5670	m ¹⁶⁾	27,46
0018	1,5528	1,5528	m ¹⁶⁾	12,61
10.16	-	1,5403	-	3,20
027	-	1,5111	-	3,12
208	1,4826	1,4790	f	7,20
01.17	1,4699	1,4685	m	7,12
11.12	-	1,4653	-	0
02.10	1,4133	1,4096	tf	6,78
1019	1,3290	1,3412	tf	6,32
00.21		1,3310	-	0
11.15		1,3252	-	0
02.13	1,3041	1,3002	m	21,89
01.20	1,2826	1,2848	tf	2,58
20.14	1,2683	1,2638	f	20,61
211	1,2374	1,2340	f	11,55
121				
122		1,2292	tf	4,97
212	1,2206	1,2152	m	41,32
214				
124				
125	1,2112	1,2050	m	41,05
215				
11.18		1,1985	F ¹⁶⁾	57,36
11.18	1,2014			

TABLEAU 20 (suite)

hkl	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
02.16	-	1,1927	} F	2,48
10.22	} 1,1860	1,1840		25,19
217		} 1,1790		
127				
00.24	-	1,1646	-	0
128	1,1636	1,1693	f	11,32
218				

FF : raie très intense

F : raie forte

m : raie moyenne

f : raie faible

tf : raie très faible

Les intensités ont été calculées en tenant compte du facteur d'absorption A pour un $\mu R = 20$ correspondant à un coefficient de remplissage du capillaire de 35% .

16) : Raies entrant en coïncidence avec des raies de la phase ThC_{1-x} subsistant à l'état de traces .

VI - 3 - APPLICATION A L'ETUDE DE $\text{Pu}_3\text{C}_2\text{H}_y$

Un procédé d'étude analogue peut être pratiqué sur le carbohydruire $\text{Pu}_3\text{C}_2\text{H}_y$. Toutefois, celui-ci étant obtenu à froid, il est logique de supposer que les plans lacunaires en carbone sont préalablement ordonnés dans la phase carbure de départ Pu_3C_2 dont la structure n'est pas connue, mais qui, du fait que Pu_3C_2 réagit avec l'hydrogène, est très certainement lacunaire.

Les distances inter-réticulaires données par PASCARD et al. [15] (page 15 I et III) à partir des spectres de poudre, ont permis d'interpréter les raies de diffraction dans une maille hexagonale proche de celle de $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_{1,65}$ (cf. tableau 21). Les paramètres dans le système d'axes hexagonaux sont :

$$\begin{aligned} a_H &= 3,57 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c_H &= 25,98 \pm 0,04 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous remarquons :

1° Ainsi que pour $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_{1,65}$, la structure résulte de l'empilement compact le long de l'axe A_3 de 9 plans de plutonium dont les distances moyennes sont voisines des distances observées dans PuC_{1-x} . Considérant les seuls atomes de Pu, cette disposition a pour conséquence l'extinction systématique des raies $00L$, $L \neq 9n$.

2° La loi d'extinction caractéristique d'une maille rhomboédrique - $H + K + L \neq 3n$ n'est plus vérifiée. Ceci correspond en fait à la disparition par faute d'empilement de l'une des translations $1/3$ ou $2/3$ parallèles à l'axe A_3 . Le groupe spatial permettant de décrire la structure peut alors être choisi parmi les groupes trigonaux $P3$. Revenant au processus de formation du carbohydruire, nous remarquons que le passage à un groupe spatial $P3$ fait disparaître dans la description de la maille, la triple répétition du motif de base (c h h) qui correspond à un groupe $R3$.

Ceci peut être dû :

- Soit à une répartition non uniforme des feuilletts de sites octaédriques lacunaires,
- Soit à une différence entre la formule chimique et la formule cristallographique du composé $\text{PuC}_{0,66}\text{H}_y$, qui se traduit par la présence de

plans de sites octaédriques partiellement occupés par des atomes de carbone.

Nous avons adopté cette dernière solution et donné une description possible de la structure du carbohydruce étudié. La formule cristallographique de la maille envisagée est $\text{Pu}_9 \text{C}_7 \text{H}_y$ avec un plan octaédrique de carbone partiellement occupé.

La séquence d'empilement est alors la suivante :



soit, (c c c c c h c c h) ou ($\bar{c}_5$ h c_2 h) :

ce qui peut être décrit dans le groupe spatial $P 3m1$ pour des atomes de Plutonium et de carbone dans les positions suivantes :

3 x 1 Pu en 3 x 1 b (1/3 2/3 z)	$\begin{cases} z = 1/18 \\ " = 7/18 \\ * = 11/18 \end{cases}$
3 x 1 Pu en 3 x 1 c (2/3 1/3 z)	$\begin{cases} z = 3/18 \\ " = 9/18 \\ " = 15/18 \end{cases}$
3 x 1 Pu en 3 x 1 a (0 0 z)	$\begin{cases} z = - 1/18 \\ " = 5/18 \\ " = 13/18 \end{cases}$
2 x 1 C en 2 x 1 b (1/3 2/3 z)	$\begin{cases} z = 2/9 \\ z = 8/9 \end{cases}$
3 x 1 C en 3 x 1 c (2/3 1/3 z)	$\begin{cases} z = 0 \\ z = 3/9 \\ z = 6/9 \end{cases}$
2 x 1 C en 2 x 1 a (0 0 z)	$\begin{cases} z = 1/9 \\ z = 5/9 \end{cases}$

Un calcul simple des facteurs de structure nous a donné un accord grossier entre les intensités calculées et les intensités signalées par PASCARD et al. pour les spectres I et III [15] .

TABLEAU N° 21 Pu₉ C₇ H₇
Distances inter-réticulaires (pour la radiation K α_1 du Cuivre)

hkl	d mesuré(Å)	d calculé(Å)
011	3,0711	3,0709
101	2,966	3,0085
102		
012	2,8868	2,9124
013		
103	2,8067	2,8868
009		
014	2,6687	2,7922
104		
105	2,5026	2,6575
015		
106	2,2386	2,5166
108		
018	-	2,2396
109		
01.10	-	2,1103
10.10		
01.11	1,8881	1,9893
10.11		
110	1,7940	1,8771
111		
11 $\bar{1}$	1,7729	1,7813
01.12		
10.12	-	1,7736
112		
11 $\bar{2}$	-	1,7689
113		
11 $\bar{3}$	-	1,7487
114		
11 $\bar{4}$	1,6836	1,7216
115		
11 $\bar{5}$	-	1,6886
01.13		
10.13	-	1,6836
116		
11 $\bar{6}$	1,6013	1,6507
117		
11 $\bar{7}$	-	1,6090
01.14		
10.14	-	1,5913
118		
11 $\bar{8}$	-	1,5646
200		
021	-	1,5463
201		
022	-	1,5436
202		
023	1,5278	1,5354
203		
		1,5222

hkl	d mesuré	d calculé
119	1,5131	1,5185
11 $\bar{9}$		
01.15	-	1,5112
10.15		
025	-	1,48205
205		
11.10	-	1,4715
11.10		
026	-	1,4562
206		
00.18	1,4494	1,4434
01.16		
10.16	-	1,4377
027		
207	-	1,4274
028		
208	-	1,3961
11.12		
11.12	-	1,3775
01.17		
10.17	-	1,3701
209		
20 $\bar{9}$	-	1,363
02.10		
20.10	-	1,3287
01.18		
10.18	-	1,3079
02.11		
20.11	-	1,2940
11.14		
11.14	-	1,2867
02.12		
20.12	1,2567	1,2586
01.19		
10.19	-	1,2506
11 $\bar{5}$		
115	-	1,2434
02.13		
20.13	1,2265	1,2230
01.20		
10.20	1,1939	1,1977
02.14		
20.14		1,1880

Ces résultats ont les conséquences suivantes sur la structure du carbure Pu_3C_2 :

La séquence des plans lacunaires demeurant probablement identique dans le carbure et le carbohydruure, la formule cristallographique de Pu_3C_2 diffère probablement de la formule chimique.

Aucune loi n'étant imposée a priori, sur la séquence d'empilement des plans de Pu dans le carbure, sa structure est obligatoirement plus complexe et correspond à une période plus grande le long de l'axe A_3 , à déterminer.

VI - 4 - CONCLUSION

La description logique du processus de formation des carbohydruures de thorium et de plutonium apporte confirmation du rôle, précisé au chapitre V, joué par l'hydrogène dans l'évolution des structures. Les études précédentes mettent en évidence l'importance pratique de ce processus qui peut être appliqué à l'étude des structures ordonnées engendrées par des plans de sites octaédriques lacunaires dans des réseaux C F C. Ces répartitions sont souvent rencontrées dans les carbures ; Ex. V_4C_3 (cf. PARTHE[42]). L'hydruration à basse température conduit au composé ordonné le plus simple compatible avec la séquence des feuillets de sites octaédriques vides. En outre, par les glissements de plans qu'elle engendre, l'hydruration peut révéler ces dispositions ordonnées des atomes de carbone dans la structure d'un carbure C F C pour lequel les rayons X, en raison du faible pouvoir diffusant du carbone, ne peuvent révéler de surstructure.

VII - CONCLUSION GENERALE

L'hydrogène réagit de façon réversible sur les composés du type $M X$, où M est un élément de transition et X un métalloïde, dans des conditions de température et de pression comparables à celles des métaux eux-mêmes. Cette réaction est très générale, l'hydrogène pouvant indifféremment être fixé par un carbure, un nitrure ou un sulfure, à condition que celui-ci soit lacunaire. Ce procédé apparaît donc comme un moyen commode (température moyenne $\sim 400^\circ\text{C}$, $P_{H_2} \sim P_{\text{atm.}}$) de mettre en évidence leur sous-stoéchiométrie. Cependant, il n'y a pas de relation simple entre la quantité maximum d'hydrogène fixée et le taux de lacunes du composé initial, si bien qu'il n'est pas possible d'utiliser ce procédé comme moyen quantitatif d'analyse des lacunes. En effet le rapport $\rho = \frac{\text{Hydrogène fixé}}{\text{Nombre de sites } X \text{ lacunaires}}$, à la saturation, dépend fortement du composé, et pour une même série du taux de lacunes de l'échantillon. Ce rapport constitue en fait le paramètre le plus caractéristique et les valeurs relevées à saturation ρ_s nous conduisent à distinguer les cas suivants :

- 1° Composés lacunaires désordonnés (Correspondant à un taux de lacunes peu élevé).

L'hydrogénation consiste en une simple dissolution de l'hydrogène dans la phase $M X_{1-x}$ de départ. La quantité maximum d'hydrogène fixé (pour une saturation à $t.$ ambiante sous $P_{H_2} = P_{\text{atm.}}$) est alors essentiellement fonction du composé étudié. Le rapport ρ_s peut ainsi prendre les valeurs maximum suivantes : 8,4 pour $\text{Th } C_{0,932} H_{0,57}$, 2 pour $\text{Th } S_{0,934} H_{0,14}$ et 0,08 pour $\text{Ti } N_{0,832} H_{0,013}$.

Nous nous sommes surtout intéressés aux composés qui fixent des quantités élevées d'hydrogène. Dans ce cas, les valeurs de ρ_s excluent une répartition des atomes d'hydrogène sur les seuls sites octaédriques lacunaires et rend vraisemblable l'occupation des sites tétraédriques au voisinage de la lacune.

Cette répartition a été étudiée par R.M.N. des protons. Les résultats obtenus confirment l'inter-dépendance Lacune en métalloïde X - hydrogène et montrent que les protons vont se fixer dans le voisinage immédiat des sites lacunaires. Ils occupent alors à la fois les sites tétraédriques entourant la lacune et cette position octaédrique elle-même. Il en résulte localement une configuration du type $M H_3$ qui pour une répartition désordonnée et disjointe des lacunes conduit à un facteur de remplissage limite $\rho_s = 9$. Le rapport maximum observé décroît rapidement en fonction de l'inter-connexion des lacunes. Par exemple

$\rho_s = 6,7$ pour $Th C_{0,86} H_{1,07}$. Lorsqu'une telle répartition est observée, le facteur de taille des sites tétraédriques est favorable : en particulier pour $Th C_{1-x}$, $\frac{r_H}{r_{tetra.}} \# 1$

Lorsque ce facteur est défavorable ($\frac{r_H}{r_{tetra.}} > 1$), ρ_s est inférieur à 1. C'est le cas de $Ti N_{1-x} H_y$. Les atomes d'hydrogène se fixent alors vraisemblablement dans les seuls sites octaédriques lacunaires.

Toutefois, une valeur de ρ_s faible n'implique pas, si le facteur de taille $\frac{r_H}{r_{tetra.}}$ est favorable, que l'hydrogène occupe uniquement les positions octaédriques. Dans ce cas, les pressions d'hydrogène utilisées sont sans doute insuffisantes pour saturer tous les sites disponibles. Ceci correspond au cas de $Th S_{0,934} H_{0,16}$

Ces règles simples permettent de comprendre les résultats de chacune de nos hydrogénations. Remarquons que les nitrures $Ti N_{1-x}$ ont (à l'ordre près des atomes d'azote) un comportement comparable aux carbures $Zr C_{1-x}$ étudiés par YVON et al. [4]. Les composés $Zr C_{1-x} H_y$, $C F C$ et $Zr_2 C H$ hexagonal ont été étudiés à l'aide de la diffraction des neutrons. Dans ce cas, comme pour $Ti N_{1-x} H_y$, le passage de la phase $C F C$ à la phase hexagonale rend le facteur de taille des sites tétraédriques favorable et dans cette dernière phase les atomes d'hydrogène occupent les positions tétraédriques voisins des lacunes.

2° Composés lacunaires ordonnés - Disposition des lacunes selon des plans de sites octaédriques perpendiculaires à l'axe ternaire $[111]$ de la maille.

Lorsque les valeurs de ρ augmentent, il y a tout d'abord dissolution de l'hydrogène dans la phase $M X_{1-x}$ et disparition des raies de surstructure ; un domaine biphasé apparaît rapidement et pour une valeur suffisante de ρ , on observe une phase ternaire unique $M - X - H$, ayant un domaine d'existence et que l'on peut considérer comme un composé défini.

Exemple $Y_2 C H_2$ et $Y_2 C H_3$.

La structure de ce composé dépend très étroitement de l'ordre initial des atomes de métalloïde qui est maintenu au cours de l'hydrogénation. Par contre, l'hydrogène introduit des modifications dans la séquence d'empilement des plans métalliques compacts, phénomène très vraisemblablement associé à la disposition elle-même ordonnée des protons.

Les structures de $Y_2 C D_2$ et $Y_2 C D_3$ ont été résolues dans le détail. L'une et l'autre correspondent à un empilement hexagonal quasi-compact des atomes métalliques dans lequel les atomes de carbone n'occupent qu'un plan de sites octaédriques sur deux (même répartition que dans le carbure $Y_2 C$ de départ).

Dans $Y_2 C D_2$, les atomes de deutérium occupent en majorité les plans de sites tétraédriques situés de part et d'autre des sites octaédriques lacunaires, eux-mêmes occupés par une faible proportion (env. 10 %) de ces atomes. Cette disposition maintient une légère différence entre les distances des plans compacts d'yttrium, suivant que les atomes intercalaires sont des carbones ou des deutériums.

$$d_C = 2,834 \text{ \AA} \quad d_D = 3,121 \text{ \AA}$$

Dans $Y_2 C D_3$ les sites octaédriques sont occupés par le deutérium. Les distances d_C et d_D sont égales et une légère distorsion dans les plans compacts d'yttrium permet d'accomoder les atomes de deutérium supplémentaires.

Dans les deux structures, la disposition des atomes d'hydrogène est donc localement celle que l'on observe dans les hydrures de types $M H_2$ et $M H_3$ respectivement. Comme pour les hydrures eux-mêmes, l'occupation des sites octaédriques intervient avant saturation des sites tétraédriques.

Un autre exemple est fourni par $Pu_3 C_2$ de structure inconnue. Le composé hydruré $Pu_3 C_2 H_y$ de maille hexagonale a une structure correspondant à une séquence ordonnée de 9 plans compacts de plutonium ($c_5 h_1 c_2 h$). Ce composé étant préparé à l'ambiante, les atomes de carbone sont supposés ne pas pouvoir diffuser. Par conséquent $Pu_3 C_2$ est une surstructure lacunaire de $Pu C_{0,67}$ dans laquelle les lacunes sont associées en plans de sites octaédriques distribués de façon ordonnée entre les plans compacts de plutonium. Pour ce carbure la séquence n'a pu être déterminée mais fait certainement intervenir plus de 9 plans compacts de plutonium.

Dans le cas où plusieurs structures ordonnées sont possibles, pour une même composition, on peut obtenir des structures hydrurées différentes. Par exemple :

$Ti_2 N (\alpha) \longrightarrow Ti_2 N H$ C F C et $Ti_2 N (\beta) \longrightarrow Ti_2 N H_2$ hexagonal, le facteur de taille des sites tétraédriques donnant comme indiqué ci-dessus, la répartition possible des atomes d'hydrogène dans chaque cas.

3° Cas du système ternaire général

Les résultats précédents concernent uniquement l'hydruration des composés $M X_{1-x}$ monophasés et ordonnés. Mais, dans le cas où il n'y a pas de structure ordonnée pour la composition $M X_{1-x}$ et même dans le cas où ce composé n'existe pas dans le système binaire $M - X$, l'hydruration conduit à des composés ternaires de structures analogue aux précédentes, pourvu que les températures mises en oeuvre soient suffisantes pour qu'il y ait diffusion mutuelle des phases du mélange $M + M X$. C'est le cas de $Y_2 S H_2$ (hexagonal) [14] et $Th_2 C H_2$ (hexagonal) [14].

14) Cette composition est donnée pour marquer l'analogie de structure avec $Y_2 C D_2$ mais ne signifie pas obligatoirement $\frac{D}{Y} = 1$

Ces structures sont isotypiques de $Y_2 C H_2$ et nous avons résolu celle de $Y_2 S H_2$.

La série de composés définis ainsi obtenus par hydrogénation est particulièrement importante dans le cas de $Th C_{1-x}$. Ceci est vraisemblablement lié à l'existence d'une solution solide continue de $Th C$ dans Th au-dessus de $1000^\circ C$ [65]. En plus des composés déjà signalés par PETERSON et REXER [14], $Th_3 C H_4$ (monoclinique), $Th_2 C H_2$ (hexagonal) nous avons préparé : $Th_3 C_2 H_{1,6}$ dont nous avons également résolu la structure. Celle-ci met encore en évidence l'existence de plans lacunaires en carbone avec la séquence d'empilement des plans métalliques compacts : $(c h h)_3$. Il est vraisemblable qu'à $Th_3 C H_4$ correspond également une séquence mixte cubique-hexagonale particulière ($Th_3 C H_4$ monoclinique est, en fait, pseudo-hexagonal compact).

En résumé, une propriété essentielle de l'hydrogène est de révéler et rendre stable dans les composés $M X_{1-x}$ des phases ordonnées caractérisées par l'association des lacunes en métalloïde X selon des plans de sites octaédriques distribués de façon ordonnée dans la structure. L'hydrogène - introduit au niveau de ces plans lacunaires - induit une séquence d'empilement hexagonale des plans métalliques voisins. Si l'ordre précédent des lacunes préexiste dans la structure apparemment C F C de $M X_{1-x}$, cette modification intervenant à $t \leq 400^\circ C$ en donne aux rayons X , une caractérisation beaucoup plus évidente que la présence éventuelle de faibles raies de surstructure. Si les lacunes se trouvent simplement associées en plans de sites octaédriques répartis au hasard dans la structure de $M X_{1-x}$, l'hydrogénation à une température ne permettant pas la diffusion du métalloïde X , se traduit par la création de fautes d'empilement dans la séquence C F C.

ANNEXE

Calcul, pour un composé sous-stoéchiométrique MX_{1-x} de structure CFC, de la probabilité de présence d'un plan vide de sites octaédriques, pour une distribution aléatoire des lacunes.

Soit un grain monocristallin. Considérons, le long de l'axe ternaire $[111]$ de la maille :

N plans de sites octaédriques

n sites par plan

s sites lacunaires au total : $\frac{s}{Nn} = x$

La probabilité de présence d'un plan vide peut s'écrire :

$$P_1 = \frac{N \times C_{Nn-n}^{s-n}}{C_{Nn}^s} \quad (1)$$

Soit : $P_1 = N \cdot \frac{s! (Nn-n)!}{(s-n)! (Nn)!} \quad (2)$

N et n étant choisis suffisamment grands, chacun des nombres dont nous calculons la factorielle est important pour les valeurs de x envisagées ($x \sim 20\%$ dans notre cas).

L'approximation de Stirling ($\log n! = n \cdot \log(n) - n$) peut ainsi être employée, ce qui conduit à l'expression suivante:

$\log(P_1) = \log(N) + (Nn-n) \cdot \log(1 - \frac{1}{N}) - (Nn-x-n) \cdot \log(1 - \frac{1}{N}) + n \cdot \log(x)$
équivalent à (N et Nx grands) :

$$\log(P_1) = \log(N) + n \cdot \log(x) + \frac{n}{N} (1 - \frac{1}{x}) \quad (3)$$

Pour ThC_{1-x} , un grain monocristallin de 5μ de côté a un volume :

$$V = (5\text{\AA})^3 = 125(\text{\AA})^3 = 125 \cdot 10^{12} (\text{\AA})^3,$$

$$\text{soit } \frac{125 \cdot 10^{12}}{(5,3)^3} = 8,4 \cdot 10^{11} \text{ maille CFC par grain.}$$

Le nombre total de sites octaédriques est donc :

$$N_n = 8,4 \cdot 10^{11} \cdot 4 = 3,3 \cdot 10^{12} \text{ sites.}$$

Nous prendrons ($n \sim (N)^2$) $N = 1,4 \cdot 10^4$ sites

$$n = 2 \cdot 10^8 \text{ sites}$$

Pour $\text{ThC}_{0,8}$ ($x=0,2$), le calcul selon la formule (3) donne :

$$\text{Log}(P_1) = 9,5 - 3,2 \cdot 10^8 - 4 \cdot 10^4 \sim - 3,2 \cdot 10^8$$

$$P_1 \sim e^{-3,2 \cdot 10^8}, \text{ donc extrêmement faible.}$$

Remarquons que la probabilité d'avoir un nombre de sites lacunaires supérieur à celui correspondant à la répartition statistique uniforme x , (20% pour $x=0,20$), diminue très rapidement lorsque l'on s'éloigne de cette répartition statistique.

Le calcul suivant en donne une illustration :

Soit $(1-\alpha)$ le coefficient d'occupation d'un plan de sites octaédriques.

La probabilité d'avoir un plan possédant $n\alpha$ sites lacunaires s'écrit, en supposant une répartition aléatoire de ces sites dans le plan :

$$P = \frac{N \cdot C_n^{n\alpha} \cdot C_{Nn-n}^{s-n\alpha}}{C_{Nn}^s} \quad (4)$$

donc :

$$P = \frac{N \cdot (n)! (s)! (Nn-n)! (Nn-s)!}{(n\alpha)! (Nn)! (n-n\alpha)! (Nn-s-n+n\alpha)!}$$

A condition que α ne soit pas trop voisin de 1 (par exemple $\alpha \leq 99\%$), $(n-n\alpha)$ est suffisamment grand pour que la formule de Stirling soit applicable.

Tous calculs faits, on obtient :

$$\text{Log}(P_{\alpha}) = \text{Log}(N) + n(1-\alpha)\text{Log}\left(\frac{1-x}{1-\alpha}\right) - n\alpha\text{Log}\left(\frac{\alpha}{x}\right) - \frac{n(1-\alpha)^2}{N \cdot (1-x)} + \frac{n(1-\frac{\alpha}{x})^2}{N}$$

Par exemple pour $\alpha = 70\%$, et pour $N = 1,4 \cdot 10^4$, $n = 2 \cdot 10^8$

$$(n-n\alpha) = 6 \cdot 10^7$$

$$\text{et } \text{Log}(P_{0,7}) = 9,5 + 0,83 \cdot 10^7 - 0,55 \cdot 10^8 \sim -4,7 \cdot 10^7$$

$$P_{0,7} = e^{-4,7 \cdot 10^7}$$

La probabilité d'avoir un plan vide ou très lacunaire est extrêmement faible pour une répartition aléatoire. Par conséquent, la probabilité statistique d'existence de plusieurs de ces plans, selon une séquence de 1 plan sur 100 par exemple, apparait comme négligeable. Il est donc indispensable de faire intervenir un phénomène d'association de lacunes pour justifier une telle séquence.

REFERENCES

- [1_] SPEDDING, DAANE and HERRMANN Acta Cryst. 9 , 559 (1956)
- [2_] PETERSON D.T., WESTAKE D.G. and REXER J. J. Amer. Chem. Soci. 81 , 4443 (1959)
- [3_] YVON K., NOWOTNY H. und KIEFFER R. Mh. für Chemie 98 , 6 (1967)
- [4_] YVON K., NOWOTNY H. Bul. Soc. Franç. Cer. 77 , 61 (1967)
- [5_] PASCARD R. 4th. Plansee Seminar (Reutte) (juin 1962)
- [6_] BACCHELLA G. L., MERIEL P., PINOT M. et LALLEMENT R. Bul. Soc. Franç. Min. Crist. 89 , 226-228 (1966)
- [7_] MARCON J.P. Thèse Paris (1969)
- [8_] ANSELIN F. C. R. Acad. Sciences 256 , p 2616 (1963)
- [9_] ANSELIN F., DEAN G., LORENZELLI R., PASCARD R.
"Sur le système (U,Pu) (C,N,O) Application aux carbures, carbonitrures, et oxycarbures frittés." Symposium on carbides in Nuclear Energy Harwell (Novembre 1963)
- [10_] MELAMED J. Communication personnelle
- [11_] HENRY N.F.M., LIPSON H., WOOSTER W.A. The Interpretation of X-Rays Diffraction Photographs Mac Millan and Co LTD London (1960) page 193.
- [12_] ANSELIN F. Thèse 3^e Cycle Faculté des Sciences Paris (1965)
- [13_] PETERSON D.T. and WESTAKE D.G. Trans. Amer. Inst. Min. (Metals) Engrs. 215 , 444 (1959)
- [14_] PETERSON D.T. and REXER J. J. Inorg. Nucl. Chem. 24 , 519 (1962)
- [15_] DEAN G., LORENZELLI R., et PASCARD R. Rapport C.E.A. R 2602 (1964)
- [16_] REXER J. and PETERSON D.T. Metallurgical Society of AIME Nuclear Metallurgy 10 , 327 (1964)
- [17_] GORETZKI H., BITTNER H. und NOWOTNY H. Mh. Chem. 95 , 1521 (1964)

- [18_] GORETZKI H., GANGLBERGER E., NOWOTNY H. und BITTNER H.
Mh. Chem. 96 , 1563 (1965)
- [19_] BITTNER H., Mh. Chem. 95 , 1514 (1964)
- [20_] JOHNSON Ch. A. Acta Cryst. 16 , 400 (1963)
- [21_] WARREN B.E., and WARREKOIS E.P. Acta Met. 3 , 473 (1955)
- [22_] KORST W.L. Atomics International Report N° NAN-SR-TDR
11849 (1967)
- [23_] ARONSON S. and SADOFSKY J. J. Inorg. Nucl. Chem.
27 , 1769 (1965)
- [24_] SATOW T. J. of Nucl. Mat. 21 , 255 (1967)
- [25_] EASTMANN E.D., BREWER L., BROMLEY L.A., GILLES P.W. and
LOFGREN N.L. J. Am. Chem. Soc. 72 , 4019 (1950)
- [26_] ARONSON S. J. Inorg. Nucl. Chem. 29 , 1611 (1967)
- [27_] LALLEMENT R. Rapport CEA 3040 (1966)
- [28_] PAULSON W.M. USAEC Report IS-T-193 AMES Laboratory (1967)
- [29_] ATOJI M. et KIKUCHI M. Report ANL 7441 (1968)
- [30_] KEMPTER C.P., KRIKORIAN N.H., Mc GUIRE J.C. J. Phys. Chem.
61 , 1237 (1957)
- [31_] FLAHAUT J., GUITTARD M., GOROCHOV O. et Mme WINTENBERGER
Colloque du CNRS Orsay (28 Sept. 1965) p.431
- [32_] LUNDIN C.E. and BLACKLEDGE J.P. J. of the Electrochem. Soc.
9 , 838 (1962)
- [33_] EHRLICH P., Zeit. für Anorg. Chem. 259 , 1 (1949)
- [34_] GRIVISON P. Proc. of Brit. Cer. Soc. N°8 , 137 (1967)
- [35_] HOLMBERG B. Acta Chem. Scan. 16 N°5 , 13 (1962)
- [36_] LOBIER G. et MARCON J.P. C.R. Acad. Sciences
Paris 268 , 1132 Série C (1969).
- [37_] KORST W.L. Acta Cryst. 15 , 287 (1962)
- [38_] YAKEL H.L. Acta Cryst. 11 , 46 (1958)
- [39_] PAULING L. J. Am. Chem. Soc. 69 , 542 (1947)
et The Nature of the Chemical Bond Cornell
University Press (1960)
- [40_] GIBB T.R.P. Jr., SCHUMACHER D.P. J. Phys. Chem. 64 1407
(1960)

- [41_] HOLLEY C.E. Jr., MULFORD R.N.R., ELLINGER F.H.,
ZACHARIASEN W.H., KOEHLER W.G. J. Phys. Chem. 59 , 1226
(1959).
- [42_] PARTHE E. and YVON K. Acta Cryst. (1969) à paraître
- [43_] NOTTORF R.W. United States Atomic Energy Commission
Report AECD - 2984 (1945) déclassé 13-11-1950 .
- [44_] MARDIX S., KIFLAWI I., KALMAN Z.H. Acta Cryst.
B 25 , 1586 (1969)
- [45_] MALLETT M.N. and CAMPBELL J.E. J. Amer. Chem. Soc.
73 , 4850 (1951)
- [46_] STALINSKI B., COOGAN C.K., et GUTOWSKI H.S. J. Chem. Phys.
34 N°4 , 1191 (1961)
- [47_] ZAMIR D. et COTTS R.M. Phys. Rev. 134 A , 666 (1964)
- [48_] STALINSKI B. et ZOGAL O.J. Colloque International sur
les dérivés semi-métalliques Orsay (1965) p.483
- [49_] ZOGAL O.J. et STALINSKI B. Proceeding of the XIVth Colloque
Ampère (1966) p.432
- [50_] ABRAGAM A. " The Principles of nuclear magnetism "
Clarendon Press Oxford (1961)
- [51_] KUBO R. et TOMITA K. J. Phys. Soc. Japan 9 , 888
(1954)
- [52_] PAKE G.E. J. Chem. Phys. 16 , 327 (1948)
- [53_] ANDREW E.R. et BERSOHN R. J. Chem. Phys. 18 N°2 , 159
(1950)
- [54_] PATON and MASLEN Acta Cryst. 19 , 679 (1965)
- [55_] HUGHES D.J. and SCHWARTZ R.B. Neutron Cross Sections
BNL - 325 2° éd. (1958)
- [56_] SHULL C.G. and WOLLAN E.O. Solids-States Physics 2 , 143
(1956)
- [57_] LIBOWITZ G.G. Advances in Chemistry Series 39 , 74
American Chemical Society (1963)
- [58_] MULFORD R.N.R. and HOLLEY C.E. J. Phys. Chem. 59 , 1222
(1955)

- [59_] PEBLER A., and WALLACE W.E. J. Phys. Chem. 66 , 148
(1962)
- [60_] PATERSON M.S. J. Appl. Phys. 23 , 805 (1952)
- [61_] WARREN B.E. Prog. Met. Phys. 8 , 147 (1959)
- [62_] WARREN B.E. J. of Appl. Phys. 34 , 1973 (1963)
- [63_] WAGNER C.N.J., TELEMAN A.S., and OTTE H.M.
J. of Appl. Phys. 33 , 3080 (1962)
- [64_] WAGNER C.N.J., and HELION J.C. J. of Appl. Phys.
36 , 2830 (1965)
- [65_] BENZ R. and STONE P.L. High Temperature Science
1 , 114 - 127 (1969).

Manuscrit reçu le 1 juillet 1970

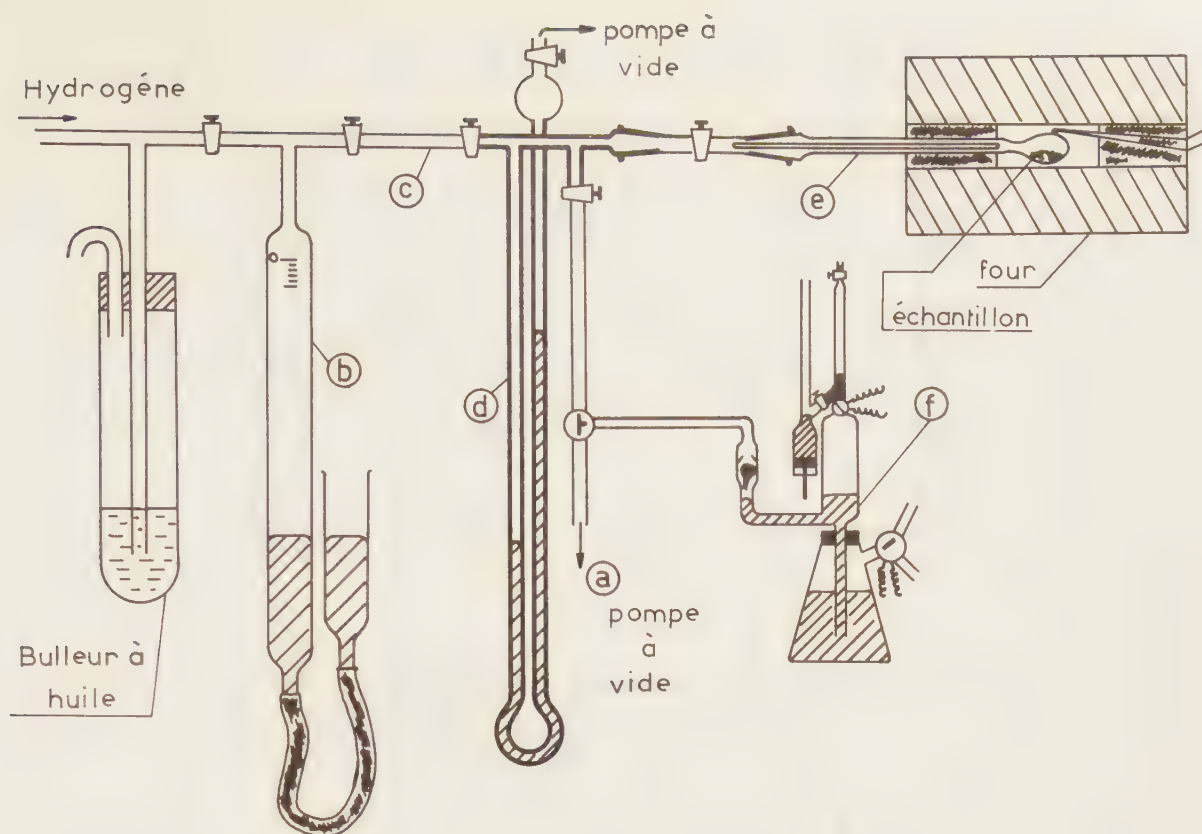


Fig.1 Dispositif d'hydrogénation

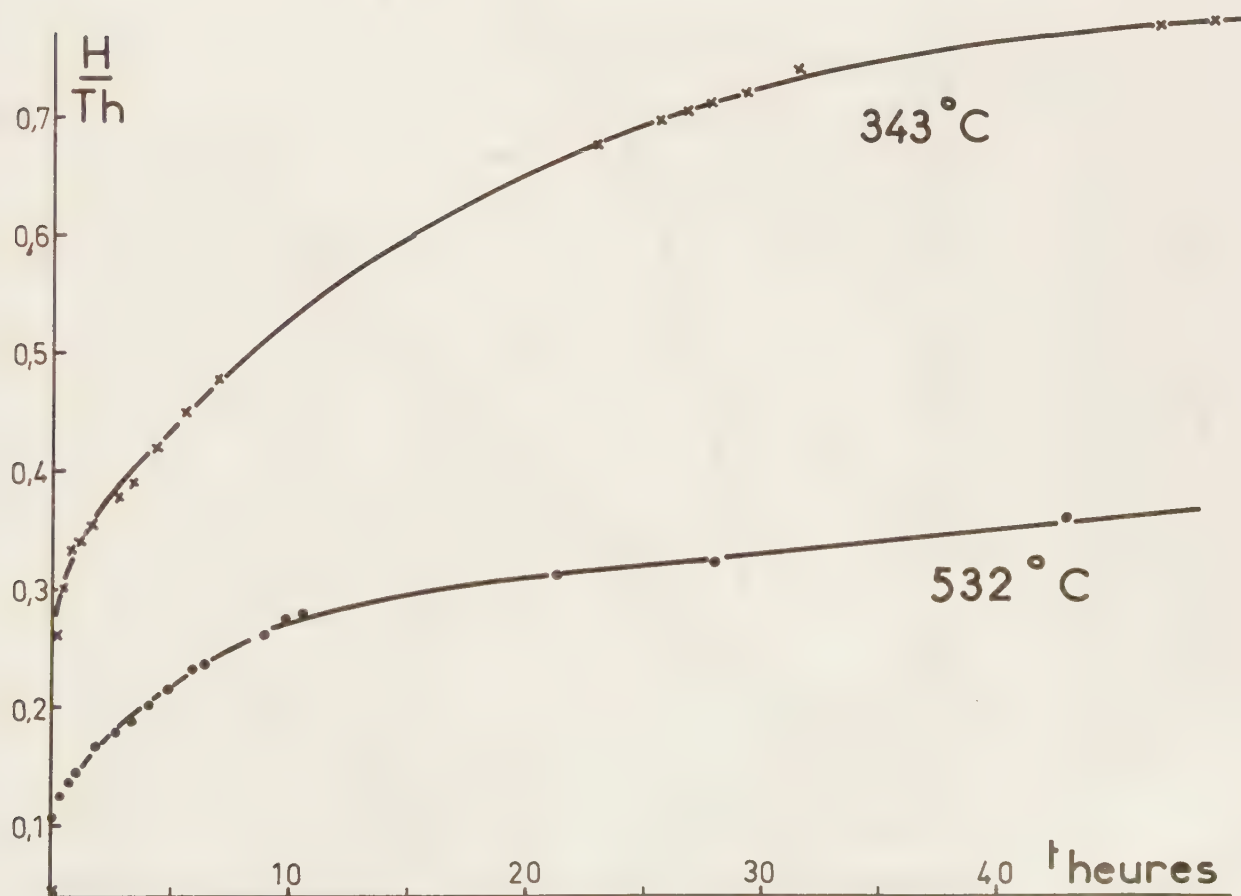


Fig. 2 - Courbes d'évolution de la réaction d'hydrogénation en fonction du temps

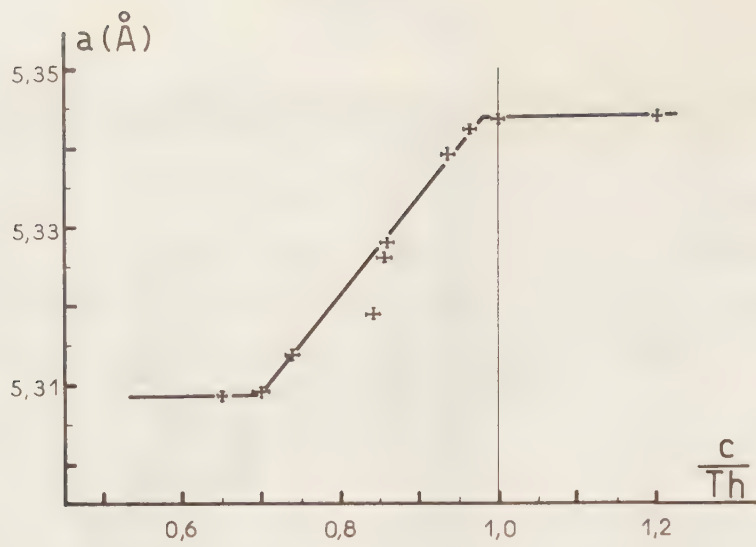


Figure 3 - ThC_{1-x}

Variation du paramètre de maille avec la teneur en carbone (nos mesures)

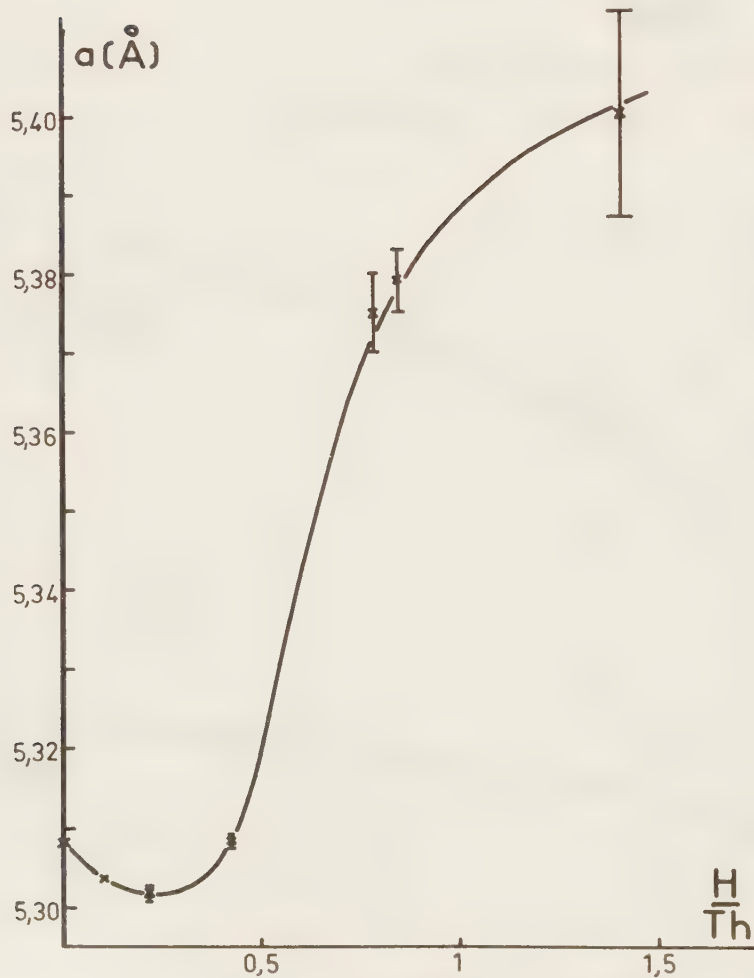


Fig. 4 - " $ThC_{0,65}H_y$ ": Variation du paramètre de la phase carbohydruire avec la teneur globale en hydrogène $y = \frac{H}{Th}$

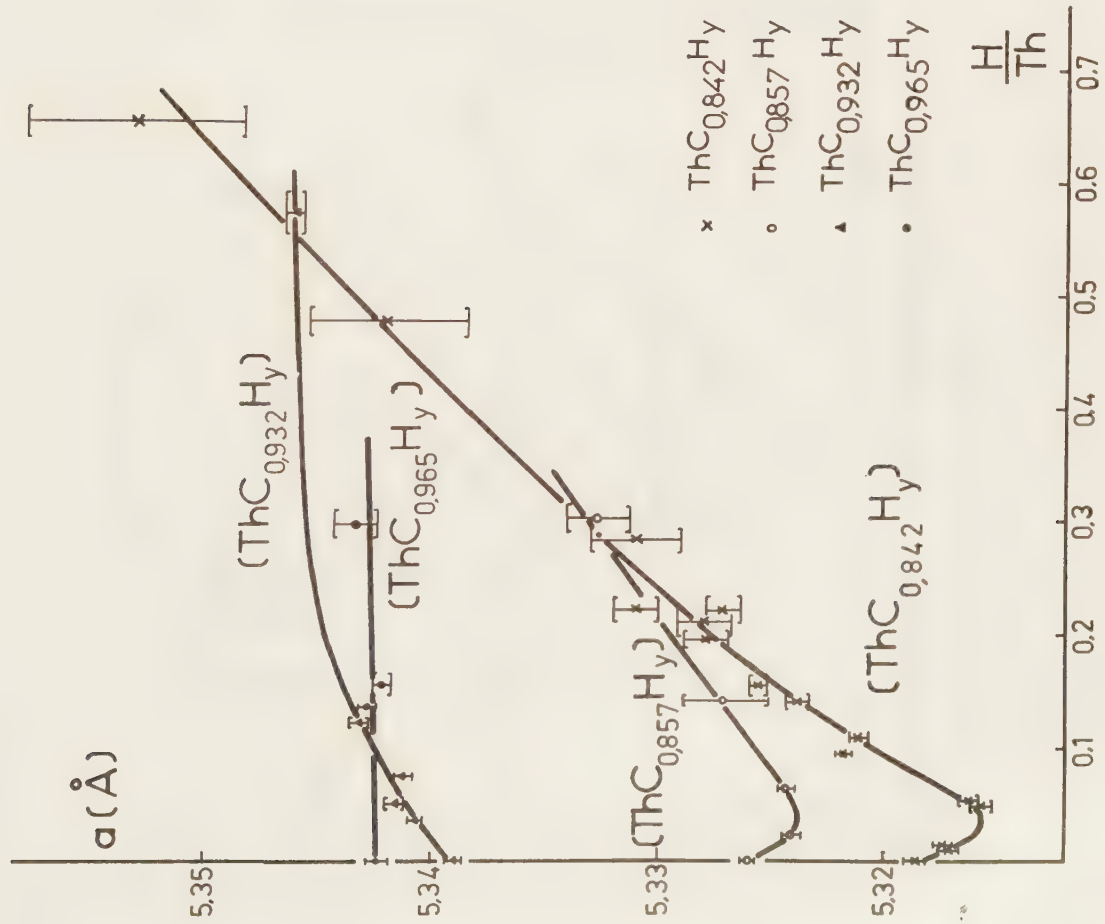
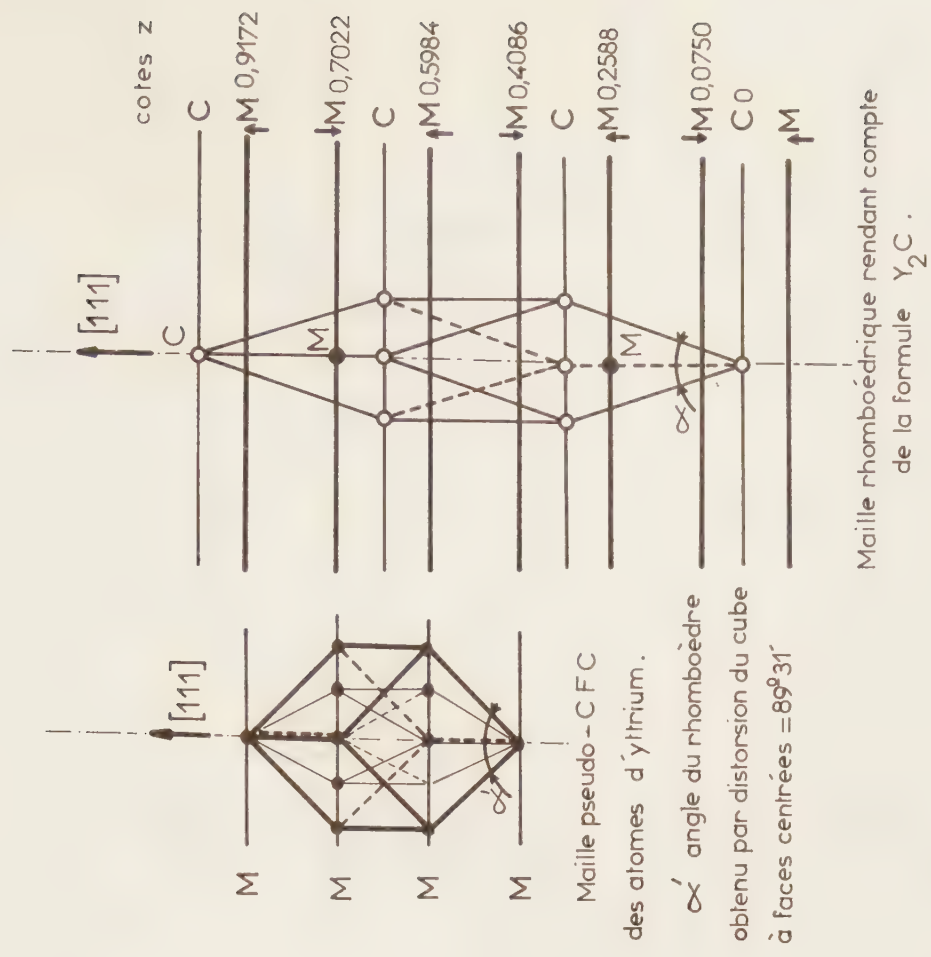


Fig.5- $ThC_{1-x}H_y$: Variation du paramètre a avec la teneur en hydrogène $y = \frac{H}{Th}$



$z =$ cotes, le long de l'axe $[111]$, des plans compacts d'atomes d'yttrium.
 $\alpha' = 33^\circ 8'$

Fig.6- Structure ordonnée du sous carbure d'yttrium Y_2C

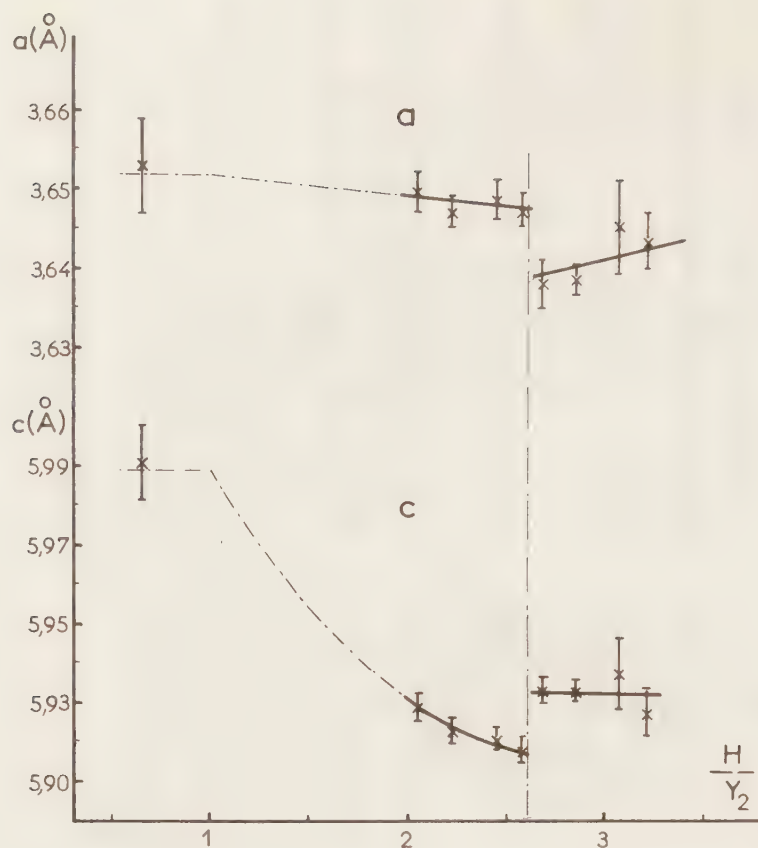


Fig.7- Y_2CH_y

Variation des paramètres de la maille hexagonale élémentaire
en fonction de la teneur en hydrogène $y = \frac{H}{Y_2}$

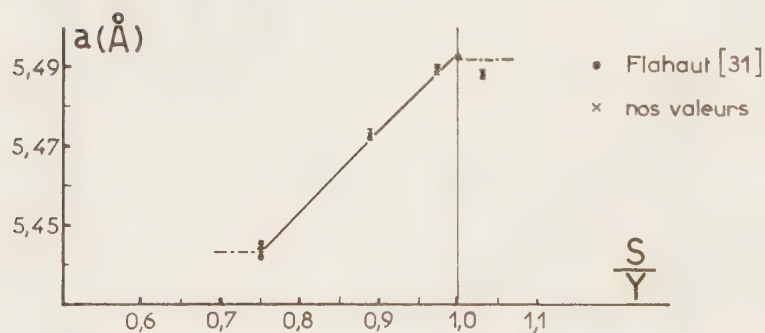


Fig.8 - A - YS : Paramètre de maille de la phase monosulfure en fonction de la teneur en soufre

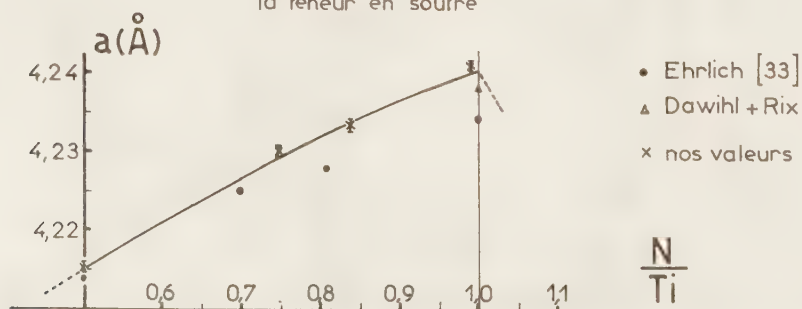
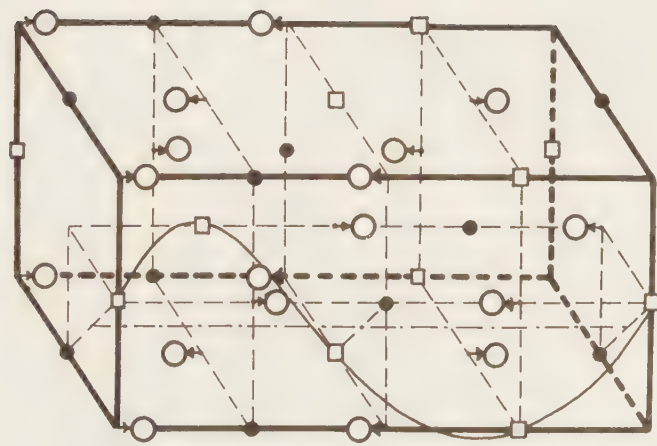


Fig.8 - B - TiN : Paramètre de maille de la phase mononitrure en fonction de la teneur en azote.



- Lacunes d'azote ● Atomes d'azote ○ Atomes de titane
- Déplacement des atomes de Ti par rapport aux positions CFC.
- Axe de l'hélice (lacunes d'azote)

Fig.9 - Structure de $Ti_{12}N(\alpha)$

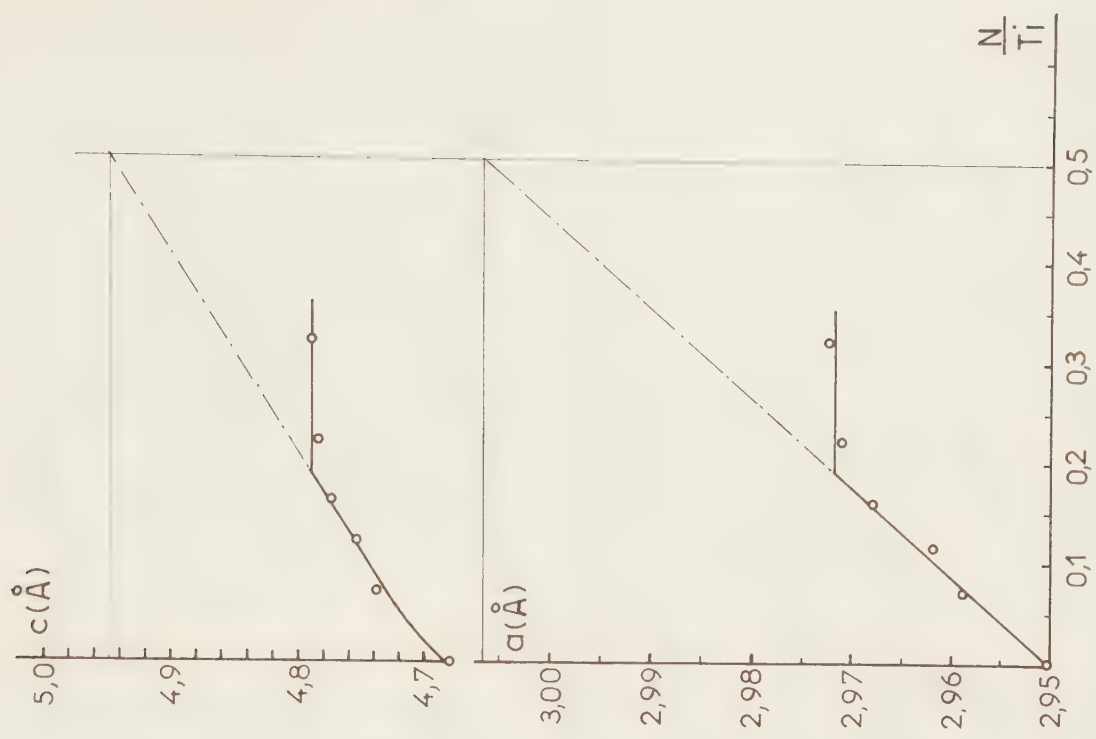


Fig.10 Extrapolation à $N_{Ti}=0,5$ des courbes de paramètres données par Holmberg [35] pour une solution solide fictive de TiN dans $Ti(\alpha)$

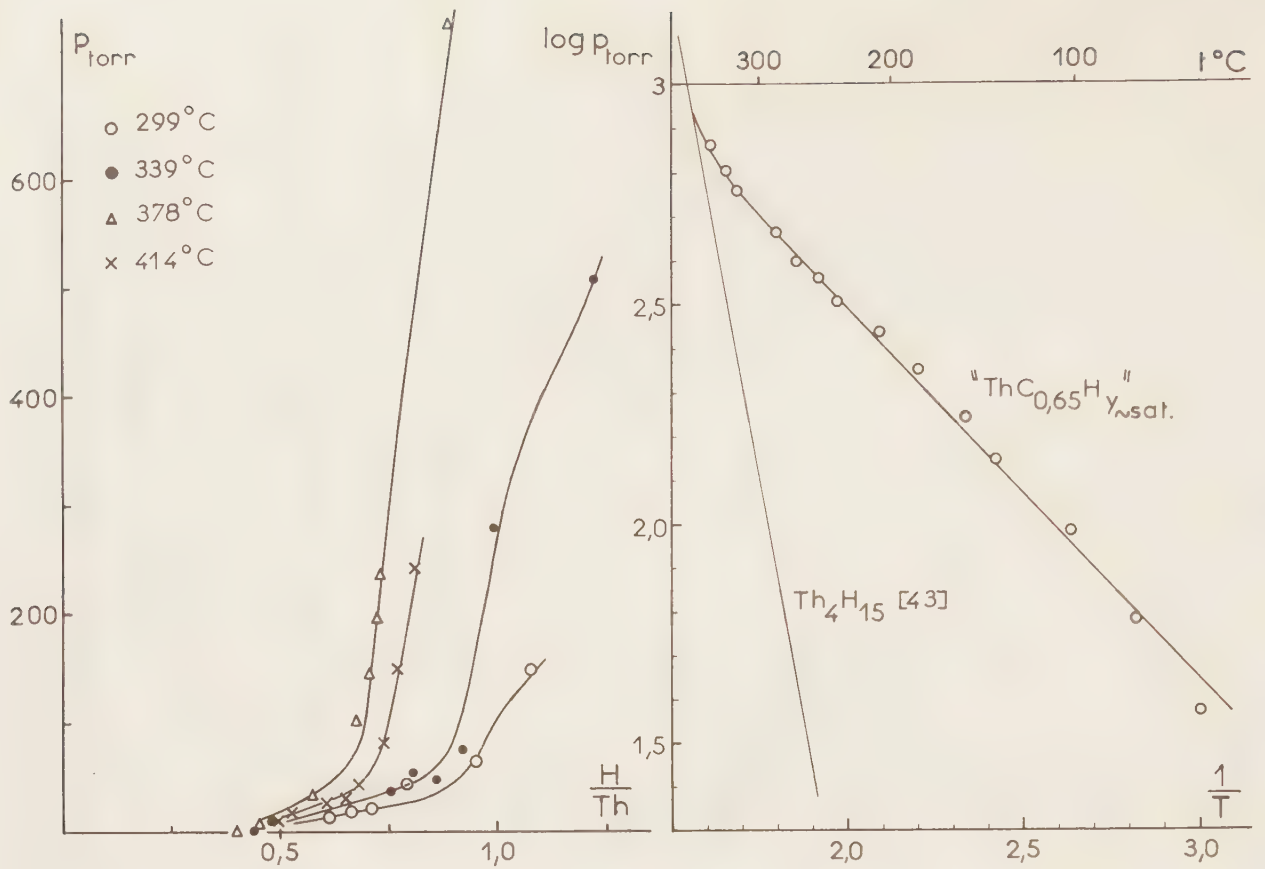


Fig. 11A $ThC_{0.65}H_y$ - Isothermes pression-composition

11 B - Courbes $\log p = f(1/T)$

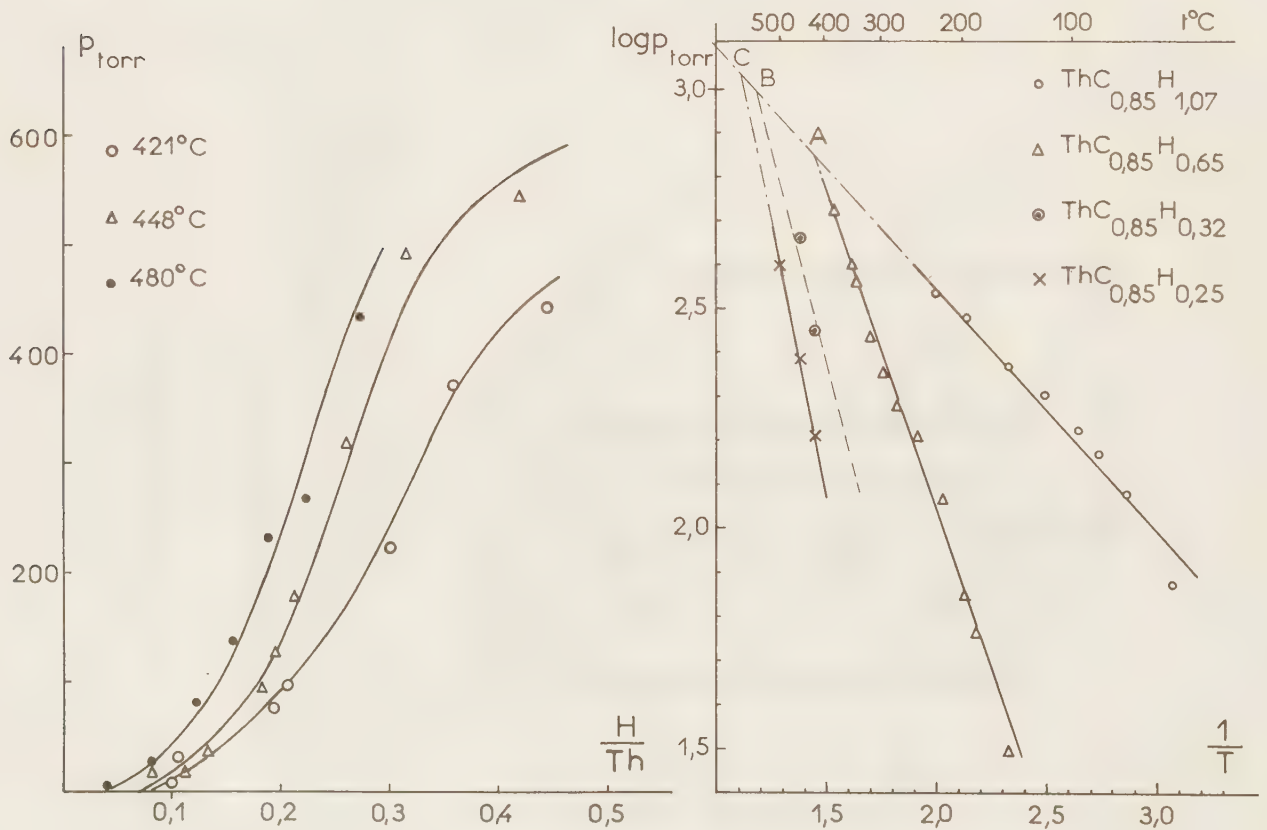


Fig. 12A $ThC_{0.85}H_y$ - Isothermes pression-composition

12 B - Courbes $\log p = f(1/T)$

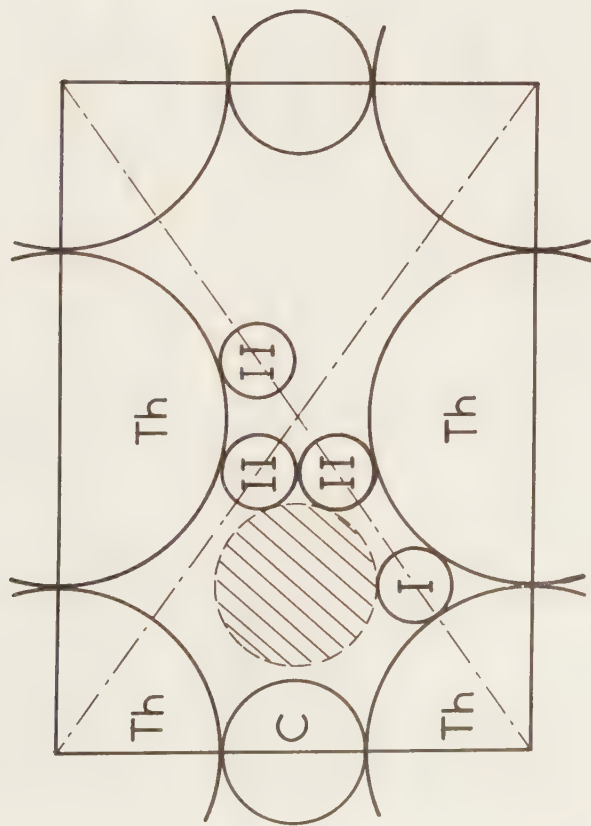


Fig. 13

Section par le plan $[110]$ de la maille de monocarbonate de Thorium. Les sites I sont les sites tétraédriques. Les sites II sont les sites "octaédriques" possibles à l'intérieur de la lacune. Le cercle hachuré représente une zone interdite pour un atome de la dimension d'un atome d'hydrogène centré dans le plan $[110]$

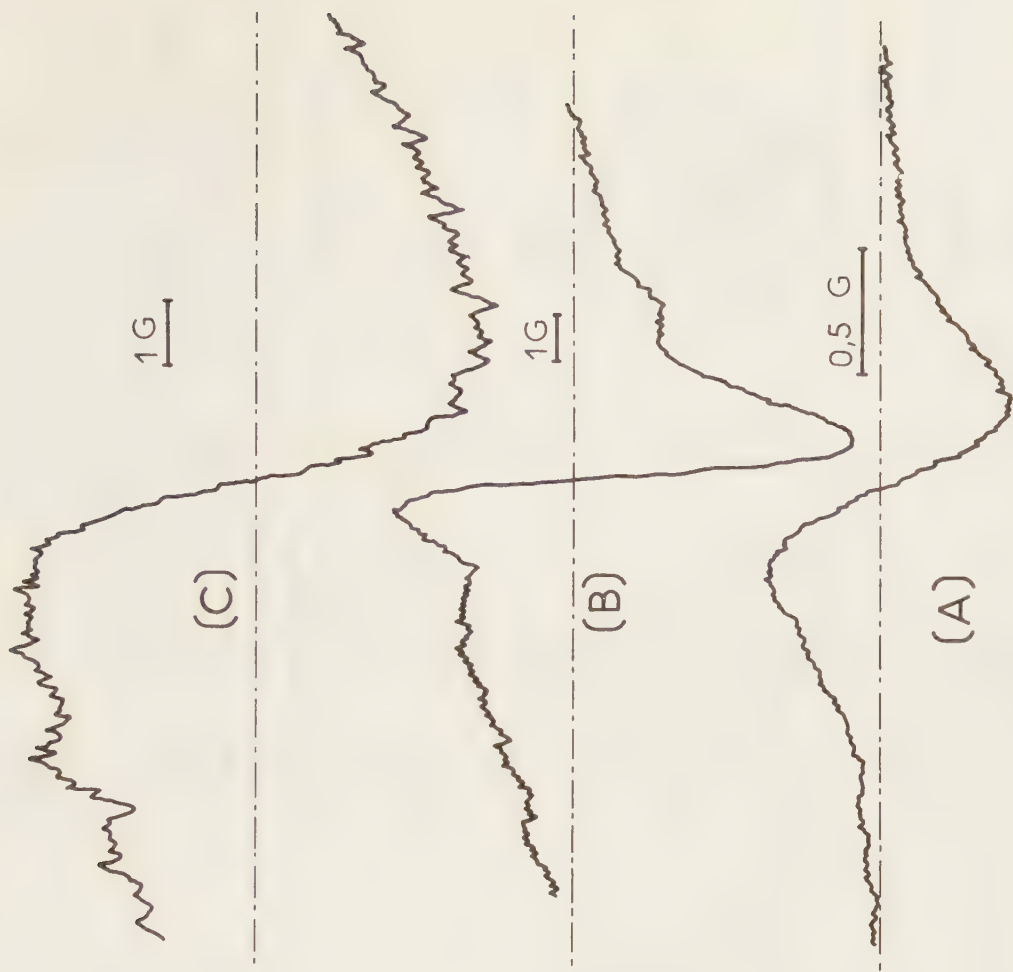


Fig. 14

Dérivée de l'absorption nucléaire à la fréquence de 35 Mc/s :

- (A) :échantillon 5a $\text{ThC}_{0,842}\text{H}_{0,014}$
- (B) :échantillon 3a $\text{ThC}_{0,842}\text{H}_{0,094}$
- (C) :échantillon 1c $\text{ThC}_{0,965}\text{H}_{0,295}$

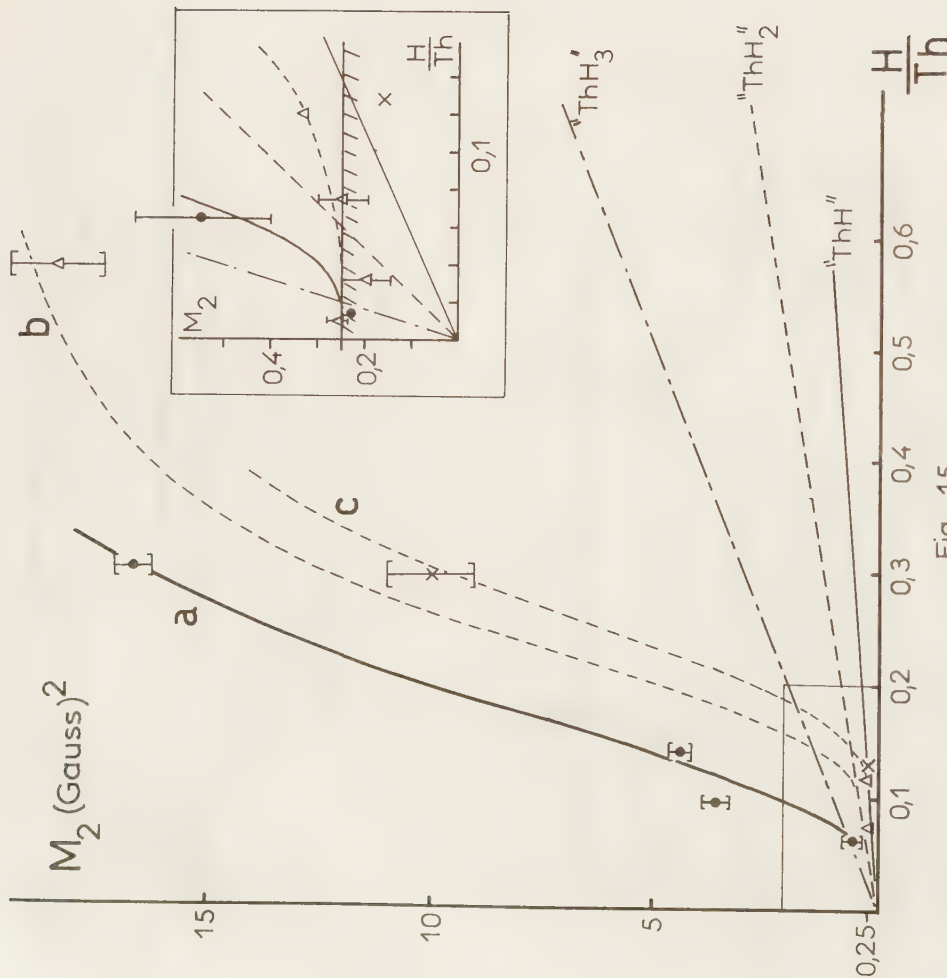


Fig. 15

Variation du second moment M_2 de la raie des protons en fonction de la teneur en hydrogène. ●: série a ; Δ: série b ; x: série c. A titre de comparaison la variation du second moment M_2 calculé est représentée pour les distributions aléatoires suivantes :

- : Sites octaédriques "fictifs", configuration "ThH".
- : Sites tétraédriques, configuration "ThH₂".
- · - · - : A la fois sites tétraédriques et octaédriques "fictifs", configuration "ThH₃".

La valeur du second moment provenant de l'hétérogénéité magnétique due aux particules ferromagnétiques est : 0,25 (Gauss)².

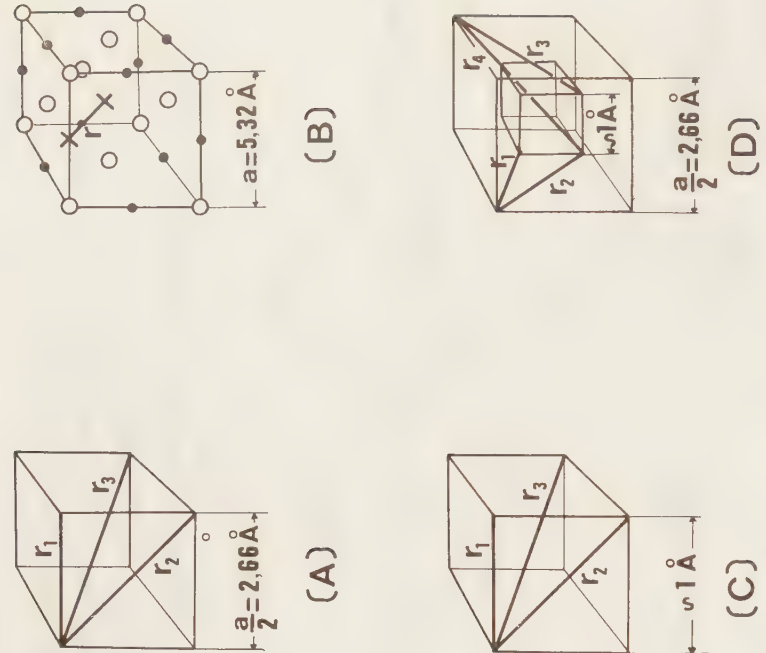


Fig. 16

Distances interatomiques pour les différentes configurations de paires d'atomes d'hydrogène.

(A): paires formées par 2 atomes d'hydrogène situés sur des sites tétraédriques voisins: $r_1=2,66 \text{ \AA}$; $r_2=3,75 \text{ \AA}$; $r_3=4,6 \text{ \AA}$

(B): paires d'atomes d'hydrogène situés sur deux sites octaédriques "fictifs": $r=3,7 \text{ \AA}$ o Thorium ; ● Carbone ; x Hydrogène

(C): paires d'atomes d'hydrogène à l'intérieur de la même lacune.

(D): paires mixtes d'atomes d'hydrogène: un atome occupe un sommet du petit cube, c'est-à-dire un des sites "octaédriques", l'autre occupe un sommet du cube des sites tétraédriques premiers voisins. $r_1=1,5 \text{ \AA}$; $r_2=2,17 \text{ \AA}$; $r_3=2,65 \text{ \AA}$; $r_4=3,10 \text{ \AA}$.

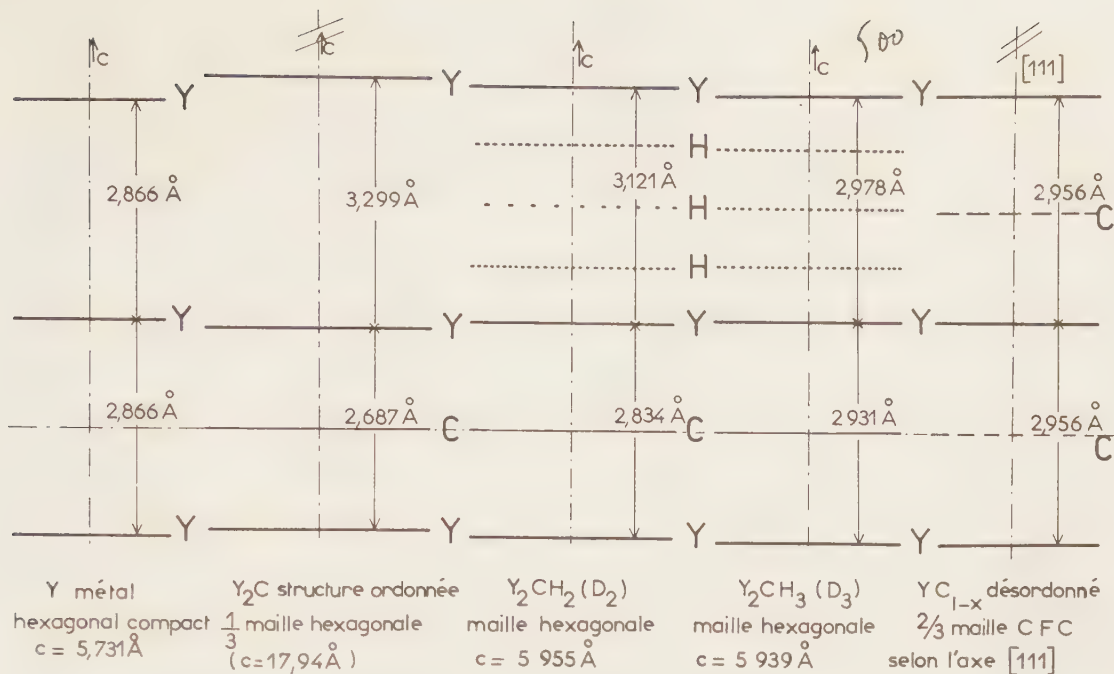


Fig.17 Représentation des divers empilements des plans compacts Y, C, H.

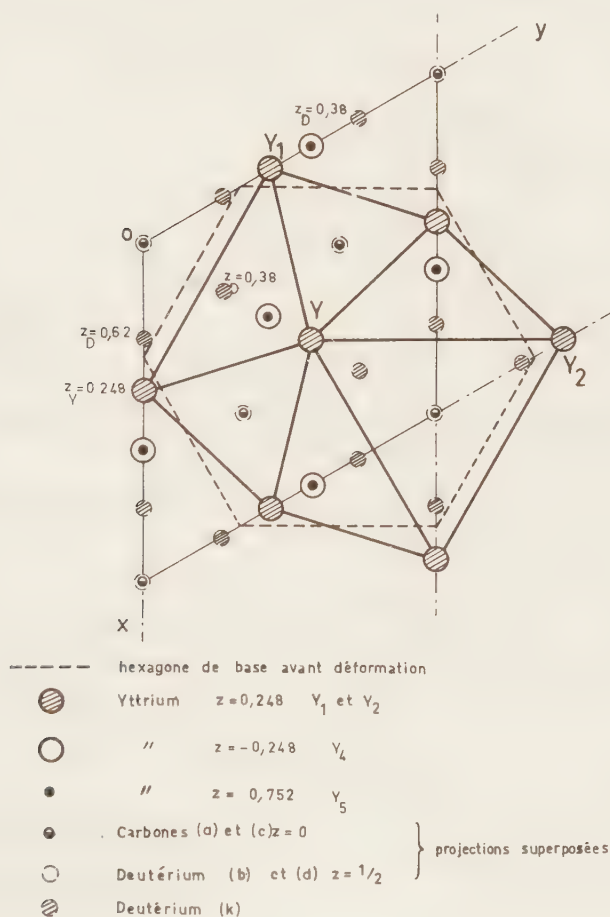
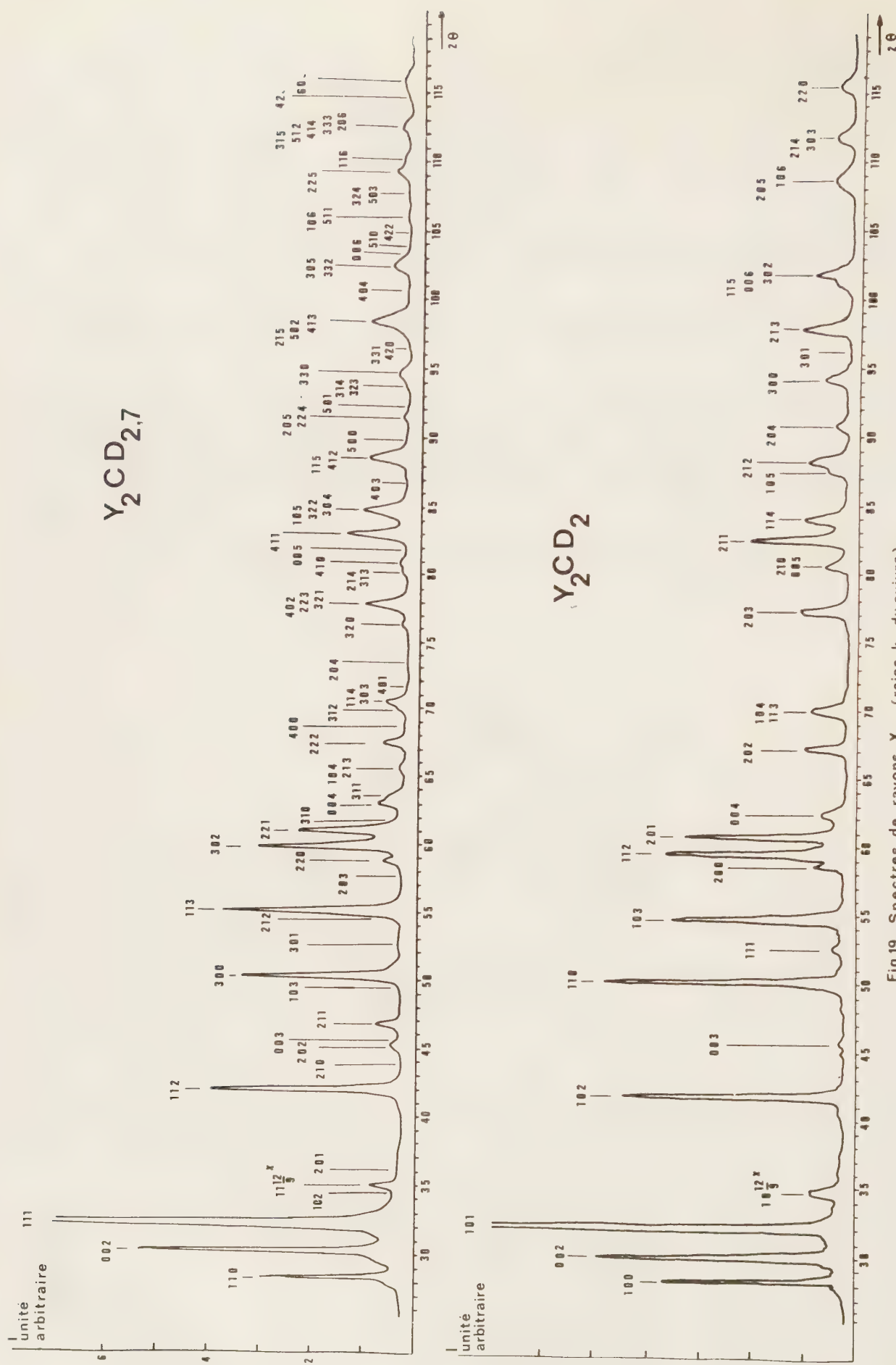


Fig.18 Représentation schématique de la maille de Y_2CD_3 en projection sur xoy.



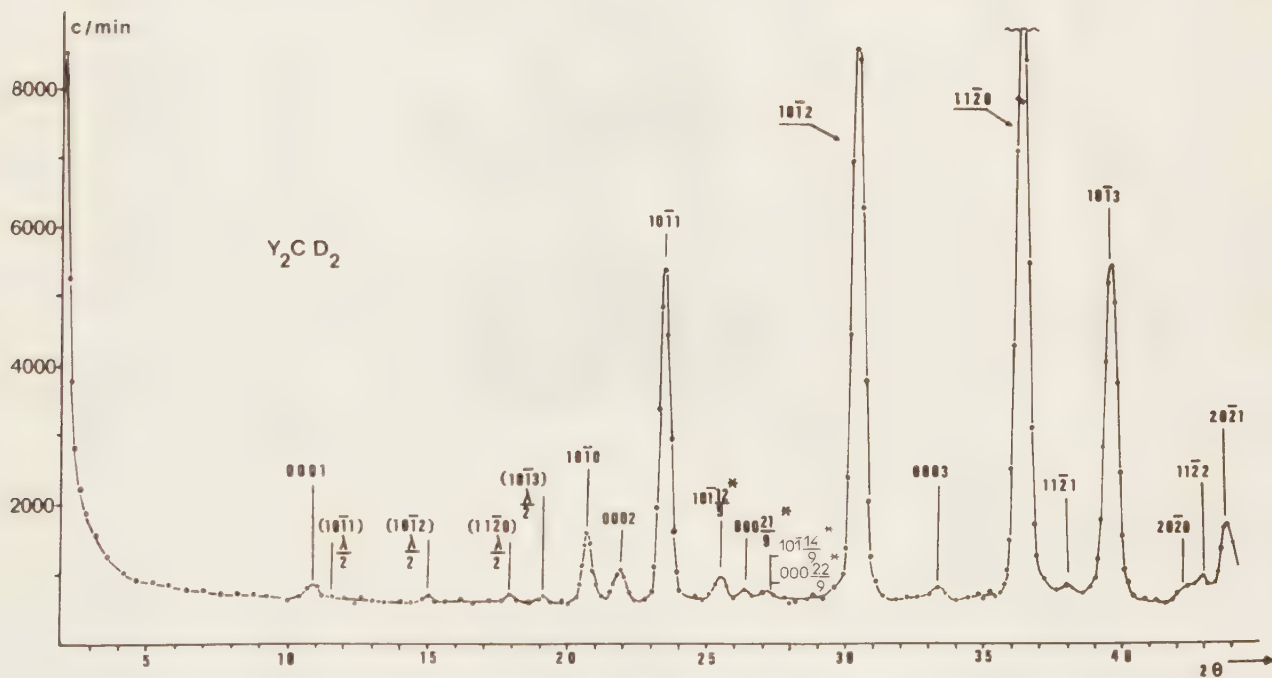
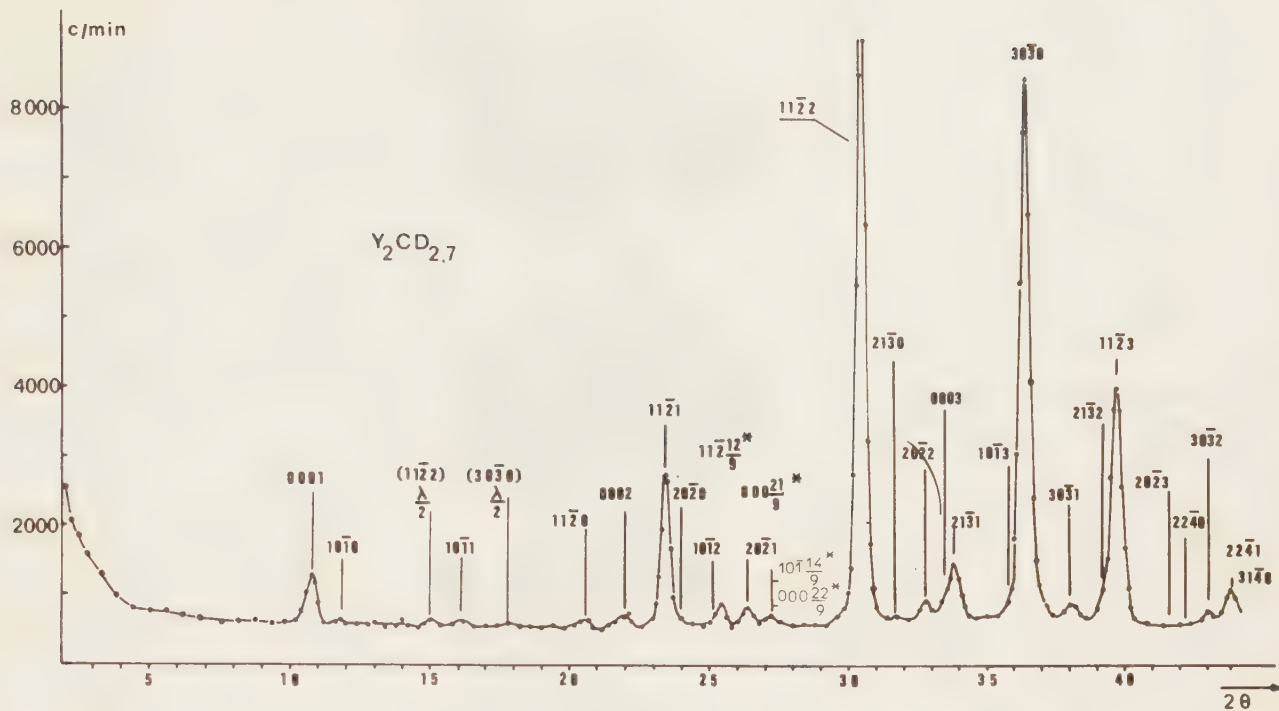


Fig.20 Spectres de diffraction des neutrons ($\lambda = 1.137 \text{ \AA}$)

* raies des mailles multiples selon l'axe c

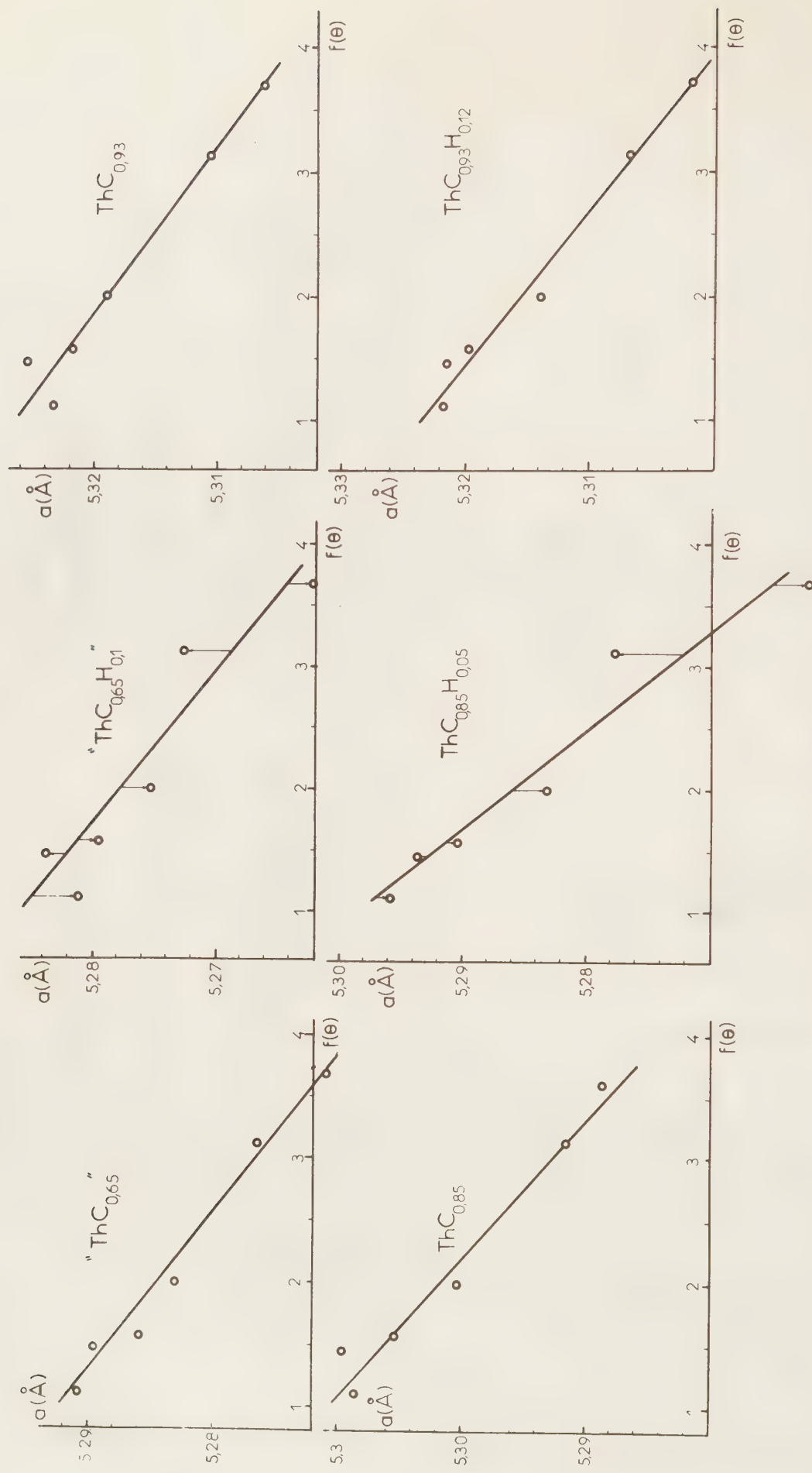


Fig. 21 Droites d'extrapolation des paramètres de mailles de divers carbures et carbures de thorium pour la fonction d'erreur $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$. Remarque le déplacement des premières raies pour $\text{ThC}_{0.65}\text{H}_{0.01}$ et $\text{ThC}_{0.85}\text{H}_{0.05}$

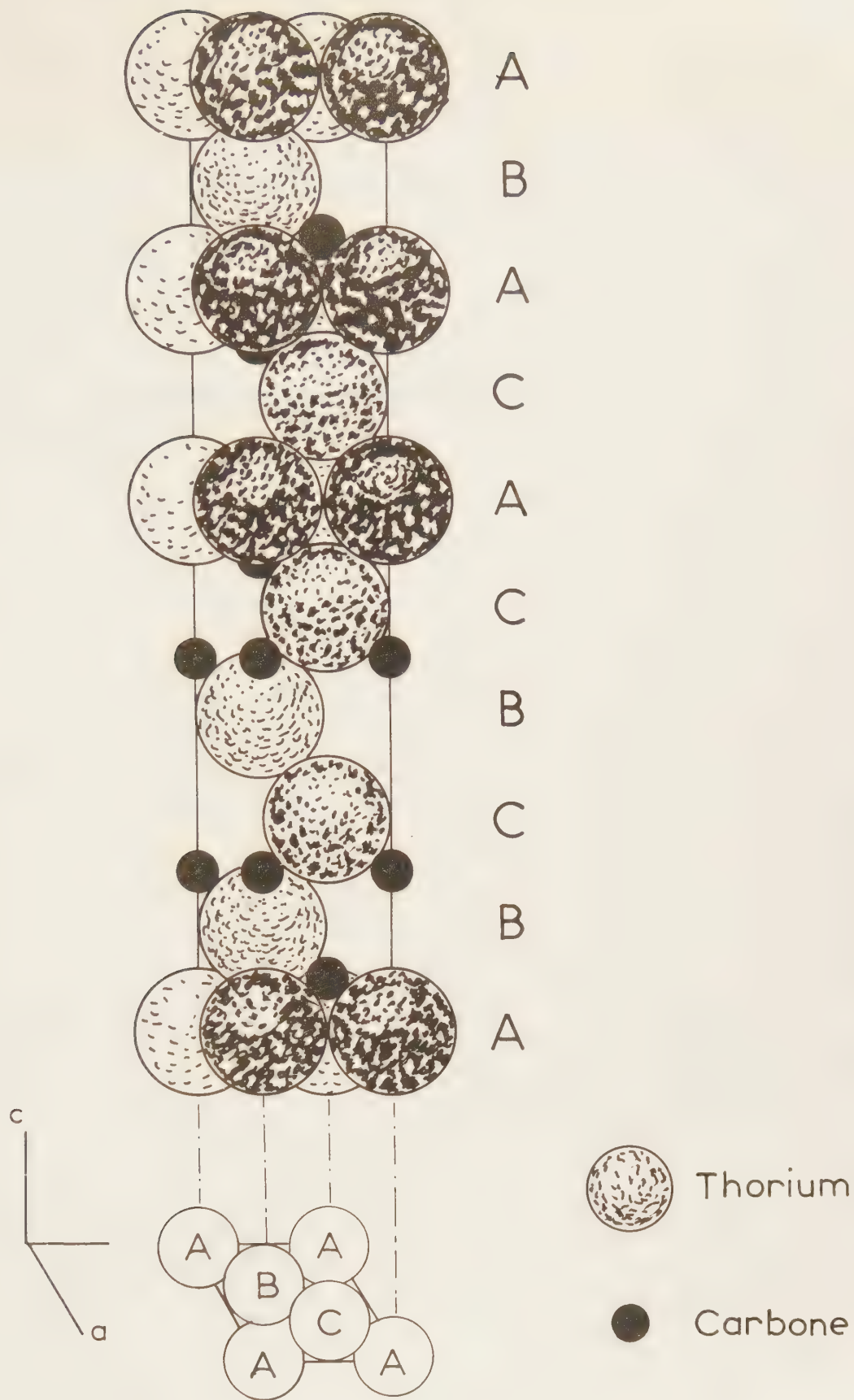


Fig. 22 – Maille hexagonale de $\text{Th}_3\text{C}_2\text{H}_y$
Empilement des plans compacts d'atomes de carbone et de thorium

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 19 mai 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'L. Gauthier', with a long horizontal stroke extending from the bottom of the signature.

Vu

et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris

